3. *Über selektive Absorption elektrischer Wellen in Dielektrika; von W. Romanoff.*

(In der Sitzung der Moskauer Lebedewschen Physikalischen Gesellschaft
vorgetragen am 11. März 1917.)

Eines der Mittel, welche eine Erkenntnis der molekularen Eigenschaften der Materie und des Aufbaues der Moleküle und der Atome erlauben, ist die Erforschung ihrer Emissions- und Absorptionsspektren. Damit eine solche Untersuchung fruchtbar sein kann, ist das Studium womöglich aller Teile des elektromagnetischen Spektrums unentbehrlich, da verschiedene Gebiete desselben Schlüsse über diese oder jene Seiten des Lebens der Atome und Moleküle zu ziehen erlauben. Am vollständigsten ist der optische Teil des Spektrums untersucht worden; auch in den benachbarten, dem ultravioletten und dem infraroten Teile des Spektrums besitzen wir genügende Angaben. Unlängst ist das Studium der Spektren im Bereiche der Röntgenstrahlen angefangen worden und wird jetzt mit großem Erfolge weiter entwickelt.

Am schwächsten ist die Untersuchung des elektrischen Teiles des Spektrums sowohl im Gebiete der Hertzschen Wellen, wie auch für längere benachbarte Wellen entwickelt worden. Indessen kann auch dieser Bereich zur Aufklärung der molekularen Eigenschaften der Materie beitragen. Während die Spektrogramme im Gebiete der Röntgenstrahlen die Atom-eigenschaften der Materie charakterisieren und die Möglichkeit verschaffen über die Anordnung der Atome im Molekül einer kristallinen Substanz zu urteilen, während die Spektralbanden im Infraroten die Anordnung einzelner Gruppen im Moleküle charakterisieren — so haben wir alle Rechte zu vermuten, daß die spektralen Untersuchungen in dem Gebiete der Hertzschen Wellen und ebenso in dem Bereiche noch längerer

Wellen die Vervollständigung dieser Kenntnisse fördern werden, und dies insbesondere hinsichtlich der Bildung der komplizierteren molekularen Gruppen und der Solvate.

Die anomale Dispersion und die Absorption der elektrischen Wellen in Dielektriken die von Drude¹⁾ entdeckt worden ist, zeigt uns im Einklange mit den Arbeiten von Colley²⁾, daß wir in den Partikeln der flüssigen und der festen Körper diesen Wellen entsprechende Resonatoren finden können. Die Untersuchungen, welche Colley³⁾, Obolensky⁴⁾ und Ivanoff⁵⁾ im Gebiete des elektrischen Spektrums von Flüssigkeiten geführt haben, haben eine Reihe eng zusammengedrängter Dispersionsstreifen in allen untersuchten Flüssigkeiten gezeigt. Das Vorhandensein der anomalen Dispersion für Wasser ist weiter von Rukopp⁶⁾ gefunden worden, und Wildermuth⁷⁾ konnte die anomale Absorption im Wasser für kurze Hertz'sche Wellen konstatieren. Über das Vorhandensein der anomalen Absorption für längere Wellen, deren Länge mehrere Dekameter beträgt, kann man aus einigen Resultaten der Arbeit von Harms⁸⁾ schließen. Endlich wurde vom Verfasser⁹⁾ eine Untersuchung der anomalen Absorption elektrischer Wellen von 50 cm bis 1 m Länge durch Alkohole gemacht worden. Von allen diesen Arbeiten ist das Vorhandensein der selektiven Absorption elektrischer Wellen durch die Materie festgestellt worden, aber alle diese Forschungen haben einen unzusammenhängenden nicht systematischen Charakter.

Deswegen wissen wir sehr wenig über das elektrische Spektrum der Materie, zu dessen Beobachtung wir außerdem keine einfache und bequeme Methode besitzen.

1) P. Drude, Abh. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 33. S. 1. 1896; Wied. Ann. 58. S. 1. 1896.

2) A. Colley, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. S. 210. 1907; 40. S. 121, 228. 1908; Phys. Zeitschr. 10. S. 471, 657. 1909; 11. S. 324. 1910.

3) A. Colley, a. a. O.

4) N. Obolensky, Phys. Zeitschr. 11. S. 533. 1910.

5) K. Ivanoff, Nachrichten der Warschauer Universität 1915.

6) H. Rukopp, Ann. d. Phys. 42. S. 489. 1913.

7) K. Wildermuth, Ann. d. Phys. 8. S. 212. 1902.

8) F. Harms, Ann. d. Phys. 5. S. 565. 1901.

9) W. Romanoff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem.-Ges. 44. S. 377. 1912; Ann. d. Phys. 40. S. 281. 1912.

In der vorliegenden Arbeit ist eine neue Methode zur Untersuchung der selektiven Absorption elektrischer Wellen, welche besonders bequem für die Beobachtung der anomalen Absorption von stark absorbierenden Substanzen ist, beschrieben und sind die Resultate die mit dieser neuen Methode für die selektive Absorption der Alkohole der Fettreihe erhalten worden sind, angeführt.

I. Die Untersuchungsmethode.

Die elektrischen Wellen wurden mittels eines vom Verfasser¹⁾ erbauten Spektrometers erregt und hatten eine sehr kleine Dämpfung von 0,01 biss 0,005. Die Anordnung der Apparate ist durch Fig. 1 angegeben. *M* ist ein Trog mit

Fig. 1.

Petroleum, in welchem sich der Vibrator *W* des Systems von Colley²⁾ befindet. Der Vibrator wird vom Hochspannungsstrom eines Tesla-Transformators T_1 , welcher am Schild befestigt ist, gespeist. Der Transformator wird vom Induktor *J* (40 cm Funkenstrecke), dessen Leitungen an die Klemmen der Funkenstrecke *F* des Tesla-Transformators angeschlossen sind, geladen. Das Induktorium wird unmittelbar vom Wechselstromnetz (120 Volt Spannung) ohne Unterbrecher gespeist. Die Stromstärke in der Primärleitung des Induktoriums wurde zwischen 10—12 Amp. reguliert. *d* sind Drähte, in welchen sich die Wellen vom Colleyschen Vibrator verbreiten, *B* — eine Brücke welche das „erregende“ System vom Resonator *BC*, *C* — eine Brücke, welche den Resonator von dem übrigen Teile der Drähte abgrenzt. Um die Drähte *d* von der unmittelbaren Wirkung des Tesla-Transformators zu schützen,

1) W. Romanoff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem.-Ges. 50. S. 57. 1918.

2) A. Colley, Phys. Zeitschr. 10. S. 329. 1909.

befanden sich der Colleysche Vibrator, der Tesla-Transformator und das Induktorium im Inneren von Metallkasten, die alle zusammen eine Schutzkammer bildeten. Alle einzelnen Teile dieser Kammer müssen miteinander verlötet sein.

Bei dieser Versuchsordnung verbreiten sich längst der Drähte reine starke Wellen, deren Periode von der Periode des „erregenden“ Systems abhängt. Wenn wir zwischen den Drähten d eine kleine Menge (ein Paar Tropfen) eines Dielektrikums bringen, das die elektrische Welle absorbiert, so können wir aus seiner Erwärmung über die Absorptionskoeffizienten urteilen.

Es ist wahr, daß diese Methode an und für sich nicht die Möglichkeit gibt die absoluten Werte der Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, aber das Hauptproblem der Untersuchung der selektiven Absorption der Wellen ist das Verfolgen der Veränderung des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge, was mittels dieser Methode völlig erreicht wird. Ihrer Idee nach ist diese Methode der Methode von Harms analog.¹⁾ aber in den Verhältnissen der vorliegenden Untersuchung bekommt sie eine andere praktische Ausführung, welche den kurzen Wellen angepaßt ist, mit denen die Messungen in dieser Arbeit ausgeführt sind.

Im Falle, daß ein Dielektrikum der Absorptionskoeffizient auf eine andere Weise für eine bestimmte Wellenlänge gemessen worden ist, kann man durch vergleichen der Resultate auch nach dieser Methode über die absolute Größe der Absorptionskoeffizienten anderer Dielektrika urteilen.

Wie die Vorversuche gezeigt haben, sind bei starker Absorption nur ein oder wenige Tropfen der zu untersuchenden Substanz zwischen die Drähte zu bringen. Die Erwärmung dieser Substanz kann mittels eines in das Innere des Tropfens gebrachten Thermoelements bestimmt werden. Selbstverständlich darf das Material des Tropfens keine chemische Wirkung auf die Drähte des Thermoelements ausüben. Deswegen bestand das thermoelektrische Paar aus einem Platindraht, das mit einem Draht aus Platin-Rhodium Legierung verlötet war. Die Erwärmung dieses Thermoelements wird durch ein emp-

1) F. Harms, a. a. O.

findliches Galvanometer von Du Bois-Rubens bestimmt. Auf diese Weise wurde nach der Erwärmung des Thermoelements, welches in das Innere eines Tropfens des Dielektrikums gebracht war, die Absorption elektrischer Wellen bestimmter Länge durch ein gegebenes Dielektrikum ermittelt. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit an ein Wellenintervall von 57 bis 88 cm Wellenlänge angewandt. Durch schrittweise Verlängerung der Wellenlänge ist es möglich, die Kurve, welche die Abhängigkeit der Erwärmung des Dielektrikums von der Länge der absorbierten Wellen darstellt, in diesem Intervalle zu konstruieren. Da diese Erwärmung von der Dämpfung der absorbierten Welle abhängen kann, so ist es unentbehrlich das logarithmische Dämpfungsdekrement der Welle zu bestimmen. Endlich ist es notwendig, um die Absorption der Wellen bei verschiedener Länge zu vergleichen, die Erwärmung des Tropfens bei ein und derselben Energie der auf den Tropfen fallenden Welle zu messen. Für diesen Zweck war der Brücke des Resonators, welche ihn von dem übrigen Teile der Drähte abgrenzte, ein Thermoelement parallel geschaltet, dessen Angaben proportional der Energie der im Meßresonator erregten Wellen war. Dieses Thermoelement gab außerdem die Möglichkeit die Resonanzkurve zwischen dem Resonator und dem „erregenden“ System zu konstruieren und das logarithmische Dämpfungsdekrement der Wellen zu ermitteln. Da das „erregende“ System und der Resonator ganz gleich gebaut sind, kann man das logarithmische Dekrement des Resonators gleich der Hälfte des aus der Resonanzkurve bestimmten logarithmischen Dekrements setzen. Um die Methode bequemer zu machen, wurden die Erwärmung des Dielektrikums und die Ermittlung der Resonanzkurve gleichzeitig ausgeführt. In der Tat genügt es, um das logarithmische Dekrement zu ermitteln, den oberen Teil der Resonanzkurve zu konstruieren, wo die Wellenenergie schon genügend groß ist, um ihre Absorption messen zu können; wenn dem so ist, so kann man beide Messungsreihen gleichzeitig ausführen. Zu diesem Zwecke konnte das Du Bois Rubenssche Galvanometer mittels eines Umschalters entweder mit dem Thermoelement im Inneren des Tropfens oder mit dem Thermoelement, das der Brücke parallel geschaltet war, verbunden werden. Indem man das Galvanometer abwechselnd

durch das eine oder das andere Thermoelement schließt, konnte man gleichzeitig die Resonanzkurven mittels beider Thermoelemente aufnehmen. Es werden namentlich bei jeder Stellung der Brücke Messungen sowohl der Erwärmung des Dielektrikums, wie auch der Energie der im Resonator erregten Wellen ausgeführt. Das Verhältnis der Angaben des ersten Thermoelements (Erwärmung des Dielektrikums) zu den Angaben des zweiten (die Energie der Wellen) wird ein Maß der Absorption der Wellen in dem untersuchenden Dielektrikum angenommen. Da die Resonanzkurve praktisch aus 8—10 Punkten bestimmt wird, so gibt diese Methode gleichzeitig 8—10 Werte dieses Verhältnisses, deren Mittelwert endgültig in Rechnung gezogen wird. Gewiß muß man im Auge behalten, daß, wenn wir nach dieser Methode die Erwärmung des Dielektrikums gleichzeitig mit der Bestimmung der Resonanzkurve ermitteln, wir nur in dem Gipfelpunkte der Resonanzkurve die Erwärmung des Dielektrikums für eine Periode, die der Periode des erregenden Systems gleich ist, messen. In den übrigen Punkten der Resonanzkurve wird diese Bestimmung für benachbarte Perioden, etwas kleinere oder etwas größere als die Periode des erregenden Systems ausgeführt. Aber um die Resonanzkurve für Wellen mit einem Dekrement von 0,01 und kleiner zu konstruieren, braucht man die Periode des Resonators nicht mehr als um $\frac{1}{2}$ Prozent zu variieren und in diesen Grenzen kann man nur selten eine merkliche Veränderung der Absorption erwarten. Wenn aber solch eine Veränderung auch in diesen Grenzen möglich sein könnte, so muß man sich mit der Messung der Absorption nur in dem Gipfel der Resonanzkurve begnügen.

II. Die Apparate.

Das Induktorium. Um intensive Wellen ohne Anwendung eines Unterbrechers zu erhalten, indem das Induktorium unvermittelt vom Wechselstrom der städtischen Zentrale (Spannung 120) gespeist wird — ein Verfahren das große Bequemlichkeit darbietet —¹⁾ ist die Anwendung großer Induktoren von 40 cm und mehr Funkenlänge notwendig.

1) W. Romanoff a. a. O. S. 66.

Der Tesla-Transformator. Der Transformator war nach den Angaben von Drude konstruiert und hatte eine Wellenlänge von 60 m. Die Funkenstrecke des Transformators hatte Zinkelektroden von 10 mm Durchmesser und befand sich in einem Gefäß mit Petroleum. Der Abstand zwischen den Elektroden konnte mittels einer Mikrometerschraube reguliert werden.

Der Vibrator. Die elektrischen Wellen wurden durch einen Colley-Vibrator erregt, welcher so angeordnet war, daß er intensive Wellen von konstanter Energie aussand. Die Einrichtung dieses Vibrators ist in einer früheren Schrift¹⁾ genau beschrieben worden.

Die Brücken. Das „erregende“ System wird an der einen Seite vom Vibrator an der anderen vom Resonator durch die Brücken *A* und *B*, und der Resonator von dem übrigen Teile der Drähte durch die Brücke *C* abgegrenzt. Alle drei Brücken sind durch drei Scheiben aus Kupfer ca 40 cm Durchmesser gebildet. Am Orte, wo die Drähte die Brücken durchsetzen, sind Fenster, die durch kleine Scheiben verdeckt werden können ausgeschnitten. Auf diese Weise kann man die Koppelung zwischen dem erregendem System und dem Resonator variieren, indem man die Größe des Fensters reguliert. Brücken von solch einer Einrichtung ermöglichen es Wellen mit einem Dekrement 0,01 und noch kleinerer Größenordnung zu erhalten, was sehr wichtig für die Erforschung der Absorption der Wellen ist. Die Brücken *B* und *C* waren auf den Platten B_1 und B_2 befestigt und konnten längst der Drähte mittels der Schraube *V*, die einen Gang von einem Millimeter für die Platte B_1 und einen von zwei Millimeter für die Platte B_2 hatte, verschoben werden. Deshalb geschah es, daß wenn die Schraube gedreht wurde, beide Brücken *B* und *C* so verschoben wurden, daß der Resonator dauernd in Resonanz mit dem erregenden System blieb. Wenn diese Resonanz verstimmt wird, so kann man die Brücke *C* mittels der Mikrometerschraube *D* verschieben, und so den Resonator in Resonanz mit dem erregenden System bringen. Diese Verrückungen durch die Schraube *D* konnte man mit einer Genauigkeit bis auf ein Paar hundertste Teile eines Millimeters ausführen.

1) W. Romanoff a. a. O. S. 88.

Die Thermoelemente. Die Bestimmung der Energie der Wellen und der Erwärmung des Dielektrikums wurde mittels zweier Thermoelemente ϑ_1 und ϑ_2 ausgeführt. Das Thermoelement ϑ_1 , welches die Energie der Wellen bestimmte, wurde parallel der Brücke C geschaltet und war aus Pt- und Konstantendrähten 0,02 mm Durchmesser angefertigt.

Das Thermoelement ϑ_2 hat eine kompliziertere Einrichtung, da sein Ziel nur in der Anzeige der Erwärmung des Tropfens besteht, und dieses Thermoelement nicht die Wellen selbst die im Resonator erregt werden, anzeigen soll. Zu diesem Zweck hat das Thermoelement ϑ_2 (Fig. 2) zwei Lötstellen τ_1 und τ_2

Fig. 2.

aus Platin und Platinrhodiumdraht 0,02 mm Durchmesser, die einander entgegengeschaltet sind. Bei jedem Induktionsstrom durch das Thermoelement ϑ_2 wurden beide Lötstellen gleichzeitig erwärmt und das mit ihnen verbundene Galvanometer gab keine Ablenkung. Bei den Absorptionsmessungen wird die Lötstelle τ_1 in ein Tropfen des zu untersuchenden Dielektrikums getaucht. Die Erwärmung des letzteren ruft einen ihr entsprechenden Strom hervor, der vom Galvanometer registriert wird. Der Tropfen des zu untersuchenden Dielektrikums wird in ein Röhrchen aus geschmolzenem Quarz gebracht, da letzteres im Bereiche der elektrischen Wellen keine Absorption besitzt und seine Dielektrizitätskonstante dem Quadrat seines Brechungsexponenten für die langen von Rubens entdeckten ultraroten Strahlen gleich ist.

III. Die Vorversuche.

Die Lage des Thermoelements. Die Vorversuche verfolgen das Ziel aufzuklären, was für eine Wirkung die Lage des Thermoelements mit dem Tropfen zwischen den Drähten auf die Wellen die im Resonator erregt werden, ausüben kann, und was für eine Wirkung die Größe des Tropfens auf seine Erwärmung ausübt. Anfänglich wurde geplant, das Dielektrikum mit dem Thermoelement im Resonator in den Bauch der elektrischen Kraft zu setzen. Um aufzuklären, welche Wirkung das

Thermoelement selber in dieser Lage auf die elektrischen Wellen ausübt, wurde sein Einfluß in verschiedenen Lagen zwischen den Drähten untersucht. Das Thermoelement mit einem kleinen Tropfen wurde von einem Ende des Resonators bis zum anderen verschoben, und es wurde einerseits die Energie im Resonator E und andererseits die Absorption im Tropfen A bestimmt. Die so gewonnenen Resultate sind in Fig. 3 dargestellt; die Abszissen entsprechen dem Abstände des

Fig. 3.

Thermoelements mit dem Tropfen von einem Ende des Resonators, die Ordinaten der Energie des Resonators (Kurve E) oder der Absorption in dem Tropfen (Kurve A). Der Punkt M der Kurve E entspricht der Lage des Thermoelements in dem Mittelpunkt des Resonators, also im Bauche der elektrischen Kraft. Es stellt sich heraus, daß die Energie des Resonators in diesem Falle ein Minimum ist. Dieser Umstand weist auf eine starke Reflexion der elektrischen Wellen vom Resonator hin. Mit der Annäherung zum Ende des Resonators wird die störende Einwirkung des Thermoelements immer geringer, und die Energiekurve steigt rasch. Hieraus ist ersichtlich, daß das Thermoelement, um seine störende Wirkung zu

vermeiden, nicht im Bauche der elektrischen Kraft, sondern in der Nähe der Brücke in solch einem Abstände von letzterer eingestellt werden soll, in welchem die Absorption der Wellen durch das Dielektrikum noch genügend groß ist um mittels des empfindlichen DuBois-Rubens-Panzergalvanometer registriert werden kann.

Um die schädlichen Reflexionen vom Thermoelement gänzlich zu vermeiden, wurde es folgendermaßen konstruiert. Die beiden Drähte des Thermoelements wurden in ein Kupfer-

Fig. 4.

röhrchen *d* von 2 mm Durchmesser, das den Ebonitpfropfen *p* durchsetzte, eingeschlossen. Das Röhrchen *d* war über dem Pfropfen *p* so gebogen, wie es die Fig. 4 zeigt; sein anderes Ende durchsetzte die Brücke *C*, so daß das Thermoelement und die Brücke ein Ganzes darstellen und das Thermoelement einen Teil der Brücke bildete. Bei dieser Einrichtung und wenn der Abstand *ab* nicht groß ist (1—2 cm), werden keine neue Reflexionen

außer denen die an der Brücke *C* stattfinden sollen, eingeführt. Der Pfropfen *p* dient um das Quarzkölbchen, in welchem sich das zu untersuchende Dielektrikum in der Höhe der Drähte befindet, zu tragen.

Die Masse des Tropfens. Die Erwärmung des Dielektrikums hängt von der Größe des Tropfens ab, der sich im Kölbchen befindet. Ein zu kleiner Tropfen wird rasch abgekühlt und die Menge der Wärme, die in ihm erzeugt wird, ist nach absoluter Größe nichtig klein. Ein zu großer Tropfen wird nicht bis zur gleichen Temperatur bei demselben Energievorrat im Resonator erwärmt. Außerdem erhöht ein zu großer Tropfen zu sehr das Dämpfungsdekrement des Resonators. Um die Größe der Masse, mit welcher das Experimentieren am rationellsten ist, zu bestimmen, wurde die Erwärmung des Dielek-

trikuntropfens in Abhängigkeit von seiner Größe untersucht. Die Resultate sind in Fig. 5 dargestellt. Die Abszissen stellen die Masse des Tropfens in Milligramm, die Ordinaten seine Erwärmung (Kurve A/E) und das Dämpfungsdekrement des Resonators (Kurve B) dar. Kurve A zeigt, daß die Erwärmung ihr Maximum bei einem Gewichte des Tropfens von 3,0 bis 4,5 mg erreicht und in diesem Bereiche konstant bleibt. Die

Fig. 5.

Absorptionsmessungen wurden daher mit Tropfen von diesem Gewicht ausgeführt. Dabei überstieg die Änderung des Gewichtes des Tropfens wegen der Verdampfung während der Messungen nicht einige Zehntel Milligramm und konnte deswegen keinen Einfluß auf die Resultate der Messungen ausüben. Bei dem eben angeführten Gewichte ändert sich das Dämpfungsdekrement im Vergleich zu dem des leeren Systems um eine unbedeutende Größe.

Der Restausschlag. Wenn wir die Erregung des Resonators in Abhängigkeit von seiner Periode bestimmen, so finden wir bei den Versuchsbedingungen, die in diesem Apparate vorhanden sind, eine reine Resonanzkurve, die bei einer kleinen Entfernung vom Resonanzpunkte bis zu Null fällt. Wenn wir aber dieselbe Resonanzkurve mittels eines Thermoelements, das in ein Tropfen eingetaucht ist, bestimmen, so finden wir, daß sogar bei großer Entfernung vom Resonanzpunkte ein Restausschlag von 1—3 Skalenteile übrig bleibt, der durch die Erwärmung hervorgerufen wird, die auch in dem Falle stattfindet, wenn der Resonator sich nicht in Resonanz mit dem

erregenden System befindet. Dieser Restausschlag wird, wie es scheint, durch den Einfluß der Wellen des erregenden Systems hervorgerufen, die auf den Tropfen unvermittelt durch das Fenster in der scheidenden Brücke auch dann wirken, wenn der Resonator nicht in Resonanz mit dem erregenden System abgestimmt ist, da diese Koppelung auch in diesem Falle bestehen bleibt und eine direkte Einwirkung möglich ist. Es kann also dieser Restausschlag nicht ganz vermieden, sondern nur möglichst verkleinert werden, indem man die Abmessungen des Fensters in der Brücke bis zum zulässigen Minimum reduziert.

Die Verkleinerung des Fensters, d. h. die Verkleinerung der Koppelung zwischen erregendem System und Resonator verkleinert aber im selben Grade die Erregung des letzteren und also auch die Erwärmung des Tropfens. Damit dem Resonator auch unter diesen Bedingungen eine genügende Menge Energie zukommt, ist es notwendig, im selben Maße die Energie des erregenden Systems zu steigern. Zu diesem Zwecke muß man die Koppelung dieses Systems mit dem Vibrator vergrößern, so weit es ohne die Bedingungen der Stoßerregung zu stören möglich ist.

Um die genannten Bedingungen zu erreichen, wurde die Koppelung zwischen dem erregenden System und dem Vibrator ziemlich stark genommen (der gemeinsame Teil der Brücke *A* war 7 mm lang), was die Möglichkeit verschaffte, mit zwei Fenstern zwischen dem erregenden System und dem Resonator zu je 1 mm Höhe zu arbeiten. Auf diese Weise war der Restausschlag bis auf ein bis zwei Skalenteile heruntersgesetzt; öfters betrug er nur einen Bruch eines Skalenteiles, aber auch dieser Ausschlag wurde beachtet und von dem zu bestimmenden Resultate abgezogen. Wegen der verhältnismäßig großen Koppelung zwischen dem Vibrator und dem erregenden System konnte das Dekrement des erregenden Systems und des Resonators nicht sehr klein gemacht werden und schwankte im Mittel um 0,015. Da wir aber bis jetzt keine systematische Bestimmung der Absorption gleichzeitig mit dem logarithmischen Dekremente der absorbierten Wellen haben, so bieten Absorptionsmessungen, die bei diesen verhältnismäßig größeren Dekrementen ausgeführt sind (im Vergleich zu denen, welche über-

haupt mit dem Spektrometer zu erreichen sind), an und für sich Interesse, desto mehr, weil diese Dekremente ihrer absoluten Größe nach kleiner sind als alle diejenigen, die bis jetzt in Gebrauch kamen. In den Tabb. I und II sind als Beispiel Bestimmungen der Absorption und der Energie im Propylalkohol für eine halbe Wellenlänge $\lambda/2 = 285$ mm und $\lambda/2 = 330$ mm angegeben. In Fig. 6 und 7 sind diese Resultate graphisch dargestellt.

Fig. 6.

Fig. 7.

Tabelle I.

Propylalkohol $C_3H_7 \cdot OH$. $\lambda/2 = 285$ mm $m = 4$ mg $t^\circ = 15,9^\circ$ $\alpha = 1,7$

B	E	A	$A = \alpha$
3,1	5,0	8,0	6,3
3,4	8,0	10,0	8,3
3,7	11,5	13,9	12,2
4,0	17,7	19,2	17,5
4,3	28,3	29,4	27,7
4,6	38,1	38,3	36,6
4,9	38,0	39,3	37,6
5,2	30,0	28,1	26,4
5,5	17,9	19,0	17,3
5,8	13,0	12,8	10,9
6,2	7,5	8,0	6,3
6,7	5,0	8,1	4,4

$$A/E = 0,970$$

In der ersten Kolonne der Tab. I ist unter B die Lage der Brücke C , mittels der der Resonator in Resonanz mit dem erregenden System gebracht wird, in Millimeter angegeben. In der zweiten Kolonne unter E sind die Angaben des Thermoelements, das die Energie mißt, und in der dritten Kolonne unter A die Angaben des Thermoelements, das die Absorption mißt, angegeben; α ist der Restausschlag. In der vierten Kolonne sind die Angaben der dritten Kolonne um den Restausschlag vermindert wiedergegeben. Nach demselben Plane ist Tab. II konstruiert.

Tabelle II.

Propylalkohol $C_3H_7 \cdot OH$. $\lambda/2 = 330 \text{ mm}$ $m = 3,8 \text{ mg}$ $t^0 = 15,9^0$ $\alpha = 1,7$

B	E	A	$A - \alpha$
0,5	5,0	8,0	4,3
1,0	8,5	8,0	6,3
1,4	14,7	10,5	8,8
1,7	19,7	15,0	13,3
2,0	31,3	23,0	21,3
2,3	44,0	32,7	31,0
2,6	55,6	38,0	36,3
2,9	49,5	34,0	32,3
3,2	41,0	27,5	25,8
3,5	27,0	18,2	16,5
3,9	18,0	12,9	11,2
4,5	8,3	6,8	5,1

IV. Die Messungen.

Die Absorption der elektischen Wellen wurde an fünf Alkoholen der Fettreihe; Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amyl-Alkohol für ein Wellenintervall von 285 mm bis 440 mm untersucht. Das Verhältnis der Absorption zur Energie wurde, aus den Resonanzkurven (die unmittelbar gemessen wurden) auf folgende Weise berechnet. Es wurde die Summe von N Ordinaten der Resonanzkurve der Absorption $\sum A$ und die Summe von N dazu gehörenden Ordinaten der Resonanzkurve der Energie $\sum E$ berechnet. Das Verhältnis dieser Summen diente als Maß K der Absorption:

$$K = \frac{\sum A}{\sum E}.$$

Alle Alkohole sind von der Firma Kahlbaum bezogen worden, und außerdem sind Äthyl- und Propylalkohol noch mit Anwendung von metallischen Kalzium destilliert worden.

Die Resultate der Messungen sind in den Tabbl. III—VII angeführt und in den Figg 8—12 graphisch dargestellt.

Tab. III gibt die Messungen für Methylalkohol wieder. In der ersten Kolonne ist die halbe Wellenlänge in mm angegeben; in der zweiten — das Verhältnis A/E , das die Absorption K des Alkohols charakterisiert; in der dritten Kolonne — die Maße des Tropfens in Milligramm; in der vierten — die Temperatur des Tropfens t° ; in der fünften — die Summe der logarithmischen Dekremente des erregenden Systems und des Resonators $\delta_1 + \delta_2$. Die übrigen Tabellen sind nach demselben Plan gebaut.

Tabelle III.
Methylalkohol $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$

$\lambda/2$ mm	A/E	$m \cdot 10^{-3} \text{ g}$	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	0,240	4,40	17,8	0,0148
295	0,243	4,20	18,8	0,0159
300	0,238	4,00	18,8	0,0152
310	0,215	3,80	18,8	0,0155
320	0,186	3,60	18,6	0,0123
330	0,145	3,40	18,4	0,0136
340	0,149	5,57	1,85	0,0167
350	0,117	4,44	18,5	0,0162
360	0,089	4,31	18,4	0,0143
370	0,110	4,18	18,3	0,0144
380	0,123	4,05	18,3	0,0147
390	0,089	3,91	18,3	0,0138
400	0,058	3,78	18,3	0,0136
410	0,061	3,65	18,3	0,0133
420	0,051	3,51	18,3	0,0113
430	0,051	3,39	18,3	0,0126
440	0,055	3,33	18,3	0,0130

Fig. 8 stellt die Resultate der Messungen im Methylalkohol graphisch dar. Die Abszissen entsprechen den halben Wellenlängen, die Ordinaten — dem Verhältnisse von der Absorption zur Energie.

Fig. 8.

Tabelle IV.

Äthylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$

$\lambda/2 \text{ mm}$	A/E	$m \cdot 10^{-3} \text{ g}$	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	0,777	4,1	15,8	0,0163
290	0,787	4,0	15,8	0,0160
295	0,783	3,9	15,8	0,0123
300	0,800	3,8	15,8	0,0148
310	0,674	3,9	15,7	0,0151
320	0,545	3,8	15,7	0,0144
330	0,533	4,2	15,4	0,0163
340	0,425	4,0	15,5	0,0145
350	0,395	3,9	15,6	0,0122
360	0,338	3,8	15,7	0,0150
370	0,344	3,6	15,8	0,0129
380	0,329	3,5	15,7	0,0159
390	0,228	3,3	15,7	0,0127
400	0,216	4,6	17,2	0,0156
410	0,192	4,6	17,2	0,0110
420	0,222	4,6	17,2	0,0112
440	0,178	4,6	17,2	0,0125

In Tab. IV befinden sich die Angaben für Äthylalkohol.
 Fig. 9 stellt die Resultate der Messungen graphisch dar.

Fig. 9.

Tabelle V.

Propylalkohol $C_3H_7 \cdot OH$

$\lambda/2$ mm	A/E	$m \cdot 10^{-3}$ g	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	1,010	4,0	15,9	0,0155
295	1,000	4,0	15,9	0,0150
300	0,845	3,9	15,9	0,0146
310	0,750	3,9	15,9	0,0137
320	0,633	3,8	15,9	0,0155
330	0,574	3,8	15,9	0,0138
340	0,533	4,0	16,1	0,0139
350	0,473	4,0	16,2	0,0131
360	0,434	4,0	16,3	0,0142

Fig. 10.

Tab. V und Fig. 10 beziehen sich auf Propylalkohol;
Tab. VI und Fig. 11 — auf Isobutyl — und Tab. VII nebst
Fig. 12 — auf Amylalkohol.

Fig. 11.

Tabelle VI.

Isobutylalkohol $C_4H_9 \cdot OH$

$\lambda/2$ mm	A/E	$m \cdot 10^{-3}$ g	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	0,851	5,00	17,6	0,0170
295	0,872	4,96	17,8	0,0150
300	0,907	4,91	18,0	0,0144
310	0,788	4,87	18,2	0,0149
320	0,679	4,82	18,4	0,0158
330	0,565	4,78	18,4	0,0170
340	0,505	4,73	18,6	0,0148
350	0,492	4,69	18,8	0,0153
360	0,405	4,65	18,7	0,0134
370	0,386	4,61	18,6	0,0141
380	0,366	4,57	18,6	0,0129
390	0,285	4,53	18,6	9 0144
400	0,278	4,49	18,6	0,0125
410	0,241	4,40	18,0	0,0121
420	0,236	4,20	18,1	0,0127
430	0,213	4,10	18,2	0,0123
440	0,212	4,00	18,2	0,0130

Tabelle VII.
Amylalkohol $C_5H_{11} \cdot OH$

$\lambda/2$ mm	A/E	$m \cdot 10^{-3} g$	t°	$\delta_1 + \delta_2$
285	0,678	4,40	18,0	0,0174
295	0,691	4,39	18,3	0,0141
300	0,664	4,38	18,6	0,0141
310	0,630	4,37	18,7	0,0169
320	0,448	4,35	18,8	0,0144
330	0,488	4,34	18,8	0,0159
340	0,487	4,33	18,9	0,0164
350	0,395	4,32	18,9	0,0147
360	0,372	4,30	18,8	0,0131
370	0,392	4,29	18,8	0,0153
380	0,321	4,28	18,8	0,0125
390	0,284	4,27	18,8	0,0092
400	0,214	4,25	18,8	0,0147
410	0,223	4,24	18,8	0,0158
420	0,211	4,23	18,8	0,0133
430	0,217	4,22	18,8	0,0130
440	0,182	4,20	18,8	0,0142

Fig. 12.

VI. Die Resultate.

Die erhaltenen Kurven zeigen, daß für alle untersuchten Alkohole wir eine starke Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge finden, wobei in der Nähe der halben Wellenlänge von 285 mm sich ersichtlich ein Gebiet maximaler Absorption befinden muß. Um über dieses fortzuschreiten und

in ein Bereich geringerer Absorption einzutreten, müssen Absorptionsmessungen in kürzeren Wellen gemacht werden. Diese Messungen konnten nicht ohne Erbauung eines neuen Apparates gemacht werden, da der in dieser Schrift beschriebene nicht für kürzere Wellen adoptiert werden konnte¹⁾. Aber auch die erhaltenen Resultate zeigen, daß wir in diesem Bereiche eine selektive Absorption der elektrischen Wellen durch die Alkohole haben. In dem untersuchten Intervalle kommt nur ein Teil eines Absorptionsstreifens zu liegen, wenn wir die kleinen Maxima und Minima der Absorption unbeachtet lassen, die in verschiedenen Teilen der untersuchten Kurven zu beobachten sind. Die Schärfe dieser sekundären Maxima ist in verschiedenen Fällen sehr inkonstant. Bei wiederholten Beobachtungen treten sie zuweilen mit größerer Bestimmtheit, zuweilen mit geringerer hervor: zuweilen werden sie ganz abgeglättet. Wenn sie aber zu beobachten sind, übersteigen sie weit die möglichen Fehlergrenzen, so daß die oben angezeigte Inkonstanz durch andere Ursachen erklärt werden muß. Sie kann von der Dissoziation oder der Assoziation der Alkoholmoleküle, deren Größe verschieden ausfallen kann, je nach den Bedingungen in welchen das Alkohol sich vor dem Momente der Beobachtung befand, abhängen. Wenn das Alkohol vor der Beobachtung der Wirkung elektrischer Wellen anderer Länge ausgesetzt wurde, oder sich unter dem Einfluß von Temperaturwirkungen oder eventuell noch von anderen Einwirkungen befand, so können solche Ursachen auf den Zustand der molekularen Gruppen die für eine gegebene Wellenlänge resonieren, Einfluß hat. Die Bildung von Solvaten, die Assoziation und Dissoziation der molekularen Gruppen wird auf diese Weise von den Zuständen, die das Alkohol bis zum Moment der Beobachtung durchlebt hat, abhängen und deshalb kann auch die Menge der resonierenden Gruppen von gegebener Beschaffenheit bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen verschieden sein, was eben auf die Größe und die Lage der Absorptionsmaxima Einfluß haben kann.

Was den allgemeinen Charakter der Absorptionskurven

1) Die Erbauung solch eines Apparates ist jetzt im Gange.

anbetrifft, die nach der Methode des Tropfens erhalten wurden, so unterscheiden sie sich von den nach der Methode des Trogs erhaltenen Kurven nur durch ihre Einzelheiten, wozu, wie gesagt, genügende Ursachen vorhanden sein können. Diese Angelegenheit zeigt, daß die Methode des Tropfens, die in dieser Arbeit angewandt ist, befriedigende Resultate liefert.

Die Messungen, die für Alkohole ausgeführt wurden, zeigen, daß wir für diese Alkohole im untersuchten Intervalle keine engen Absorptionsstreifen finden. Dies kann entweder von dem abhängen, daß die angewandten Wellen nicht genügend monochromatisch waren oder von dem, daß die Dämpfung der molekularen Resonatoren in den Alkoholen nicht genügend klein ist.

Im ersten Falle — wenn die Dämpfung der Wellen zu groß ist — wird solch eine Welle den Resonator auch noch dann erregen, wenn ihre Periode bedeutend von der Periode des Resonators abweicht. Im zweiten Falle wird ebenso ein Resonator mit großer Dämpfung nicht nur von einer Welle von gleicher Periode, sondern auch von Wellen die sich bedeutend in dieser Hinsicht von ihm unterscheiden erregt. Wie aus der fünften Kolonne der Tab. III bis VII ersichtlich ist, vermindert sich allmählich die Dämpfung der angewandten Wellen zu den längeren Wellen hin, wobei die Dämpfung der kürzeren Wellen ungefähr um 30 Proz. größer ist, als die der längeren. Die Veränderung der Dämpfung, die für eine und dieselbe Welle in verschiedenen Fällen zufälliger Ursachen wegen beobachtet wird, überschreiten nicht 10 Proz., weshalb wir keinen Einfluß dieser Änderung auf die Absorption der elektrischen Wellen erwarten können. Es gibt auch in der Tat das erhaltene Material keinen Hinweis in dieser Richtung.

Die schließlichen Resultate können so formuliert werden:

1. Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Absorption der elektrischen Wellen in einer kleinen Menge Flüssigkeit ausgearbeitet.

2. Es wurde ein Thermoelement konstruiert, das für die Registrierung der Erwärmung der Flüssigkeit, die durch die Absorption der elektrischen Wellen verursacht wird, bequem

ist, und frei von der Einwirkung der schädlichen Induktionsströme ist.

3. Es wurde die Absorption der elektrischen schwach gedämpften Wellen in den Alkoholen der Fettreihe untersucht.

4. Es wurde in dem Wellenintervalle von $\lambda/2 = 285$ mm bis $\lambda/2 = 440$ mm selektive Absorption für alle untersuchten Alkohole gefunden.

Moskau 1917.

(Eingegangen 10. April 1922.)