**4. Über die Messung der Dielektrizitätskonstante
in der Wheatstoneschen Brücke bei Anwendung
hoher Frequenzen;
von Hans Joachim.**

(Berliner Dissertation.)

A. Einleitung.

Die von Nernst¹⁾ angegebene Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante (D.K.) in der Wheatstoneschen Brücke ist von Nernst selbst²⁾, sowie von Nernst und von Lerch³⁾ für schnelle Schwingungen ausgearbeitet worden. In der ersten Arbeit wird ein Funkenmikrometer und eine Leuchtröhre in der zweiten eine Schlömilchzelle, in ihrer Wirkung als Detektor, als Wellenindikator angewandt. Im Anschluß an diese Arbeiten wurde dann von W. Hertwig⁴⁾ eine Methode ausgeführt, in welcher die Wheatstonesche Brücke als Sekundärkreis auf einen Primärkreis abgestimmt war, während als Nullinstrument ein Bleiglanzgraphitdetektor verwandt wurde. Die vorliegende Arbeit ist als die Fortsetzung der Arbeiten Hertwigs zu betrachten.

Bei allen genannten Methoden geht das Bestreben dahin eine Konstruktion zur Bestimmung der D.K. ausfindig zu machen, in der die Wellenlängen der angewandten Schwingungen innerhalb weiter Grenzen bequem veränderlich ist. Die Wheatstonesche Brücke ist, wie M. Wien⁵⁾ und Nernst²⁾ bewiesen haben, bei beliebigen Schwingungszahlen anwendbar und deshalb ist die Nernstsche Methode, direkt Kapazitäten in der Brückenordnung zu vergleichen, besonders geeignet auch für schnelle Schwingungen ausgearbeitet zu werden. Der Vorteil der Anwendung schneller Schwingungen ist ein mehrfacher.

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Phys. Chem. 14. S. 622 im folgenden mit I bezeichnet.

2) W. Nernst, Wied. Ann. 60. S. 600. 1897.

3) Gött. Nachr. 1904, Heft 2; vgl. auch Ann. d. Phys. 15. S. 836. 1904.

4) W. Hertwig, Ann. d. Phys. 42. S. 1099. 1913.

5) M. Wien, Wied. Ann. 44. S. 689. 1891.

Nach W. Nernst¹⁾ und M. Wien²⁾ kann man die Wirkung eines Sinusstromes auf eine Flüssigkeitszelle als eine Kapazität mit hintergeschalteten Widerstand ansehen, wenn nicht die Polarisation störend wirkte, so daß der wahre Widerstand w auf $w' = w + \Delta w$ erhöht erscheint. Infolge der Polarisation wird auch die Kapazität einer Zelle C_1 auf

$$C_2 = C_1 \left(1 + \frac{1}{\nu^2 C_1 C_p w^2} \right)$$

vergrößert, worin C_p die sogen. Polarisationskapazität bei der Schwingungszahl ν ist, während w den spezifischen Widerstand bedeutet. Wie man sieht ist das Additionsglied um so kleiner, je größer ν ist, d. h. die scheinbare Kapazität C_2 ist um so näher der wahren Kapazität C_1 , je höher die Schwingungszahl ist. Ferner ist der Verschiebungsstrom im Verhältnis zum Leitungsstrom eines Körpers um so größer, je höher die Frequenz des Stromes ist, es wäre also bei entsprechend schnellen Schwingungen möglich, die Leitfähigkeit von Elektrolyten zu eliminieren und sie dementsprechend als reine Isolatoren zu betrachten.

Die bequeme Veränderlichkeit der Wellenlänge ist aus folgenden Gründen für die Untersuchung der D.K. erstrebenswert: Nach der Maxwellschen Theorie ist das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle im leeren Raume c , zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit c' in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante ϵ und der magnetischen Permeabilität μ , d. h. der Brechungsexponent der Welle n gleich $\sqrt{\epsilon\mu}$. Da für die meisten Substanzen μ nahezu gleich 1 ist, wird also $n^2 = \epsilon$. Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Wellenlänge bezeichnet man als Dispersion, und zwar ist diese Dispersion sehr verschieden sowohl unter den einzelnen Substanzen, wie bei der gleichen Substanz innerhalb der einzelnen Frequenzbereiche. Diese letztere sogen. anomale Dispersion ist wie Harms³⁾ bei Alkohol gezeigt hat, wegen ihrer Kleinheit nach Drudes Methode zur Messung der D.K. nicht genau zu bestimmen. Es ist aber aus später zu erörternden Gründen von hervorragendem theoretischen In-

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Phys. Chem. 14. S. 622. 1894.

2) M. Wien, Wied. Ann. 58. S. 37. 1896.

3) F. Harms, Ann. d. Phys. 5. S. 567. 1901.

teresse einen Apparat zu konstruieren, der eine bequeme Messung der D.K., wie in dem ursprünglichen Nernstschen Apparate (I), mit einer leichten Veränderlichkeit der verwendeten Wellenlängen vereinigt. Betont z. B. doch schon Abegg¹⁾, daß zur Messung der Temperaturabhängigkeit der D.K. der Nernstsche Apparat dem von Drude konstruierten überlegen ist.

B. I. Schwingungserzeugung mit Funkenstrecke im Primärkreis.

Wie schon erwähnt ist die folgende Arbeit als eine direkte Fortsetzung der Arbeit von W. Hertwig (im folgenden a. a. O. bezeichnet) anzusehen; es wurden deshalb zunächst einige Verbesserungen an dem dort beschriebenen Apparate vorgenommen. Im Sekundärkreis wurde der a. a. O. angegebene Detektor zeitweilig durch einen Karborunddetektor, der mir wegen der Kriegsverhältnisse nur zeitweilig zur Verfügung gestellt werden konnte, ersetzt, wie ihn die Technik der drahtlosen Telegraphie benutzt; dieser neue Apparat arbeitete regelmäßiger, doch mußte er später wieder durch den alten ersetzt werden.

Wie schon Nernst I erwähnt, ist auf die stets gleiche Stellung des Meßkondensators zwischen den Glasplattenkondensatoren genau zu achten; aus diesem Grunde erschien folgende Abänderung vorteilhaft: Eine Hartgummiplatte wurde so zwischen die Brückenkondensatoren eingepaßt, daß sie durch an den Rändern übergreifende Zähne stets in der gleichen Lage gehalten wurde. Auf dieser Platte wurde ein Messingring befestigt, der wie a. a. O. beschrieben stets in Verbindung

Fig. 1.

mit den beiden vorderen Platten der Brückenkondensatoren stand. Der Meßtiegel wurde dann durch einen Zapfen mit Schraubengewinde in die Hartgummiplatte eingeschraubt, so daß er fest mit dem Messingring in Verbindung stand. Eine Störung durch schlechten Kontakt hat sich hierbei niemals gezeigt.

Um eine stets gleiche Entfernung der beiden Elektroden des Meßtiegels, d. h. also des Tiegelbodens und der durch einen Stift isoliert eingeführten Platte (vgl. I), zu gewährleisten, erwies sich folgende Änderung an dem Meßtiegel für vorteil-

1) R. Abegg, Wied. Ann. 60. S. 57. 1897.

haft: Die den Deckel bildende Hartgummiplatte wurde mit einem Metallring versehen, die, wie vorstehende Fig. 1 andeutet, abgeschrägt genau in den Tiegel hineingesetzt werden konnte.

Ferner erwies es sich als zweckmäßiger, den Kontakt des aus dem Tiegeldeckel herausragenden Stiftes nicht wie a. a. O. beschrieben durch zwei Federn mit den mittleren Platten des Kondensators herzustellen, sondern den Stift durch ein Kupferband an die jeweiligen von den Platten ausgehenden Kupferbänder anzulöten.

An den a. a. O. beschriebenen Apparaten des Primärkreises wurden folgende Änderungen vorgenommen: Die Funkenstrecke arbeitete nicht gleichmäßig und mußte deshalb in eine stabilere Form gebracht werden. Der Durchmesser der einander gegenüberstehenden Kupferblöcke wurde auf 2 cm vergrößert. Der eine Block blieb auch hier wieder feststehend, während der andere sich in einem festen Rahmen bewegen ließ; außerdem war er durch ein Kugellager befähigt, sich dem feststehenden Blocke genau parallel zu stellen; durch eine Feder wurde dann der Block in dieser Stellung festgehalten, so daß bei einer Entfernung von einander zur Einstellung der Funkenlänge die Flächen, welche auf einander abgeschliffen waren, stets parallel blieben. Hierdurch wurde ein sicheres Überspringen der Funken auf der ganzen Ebene gewährleistet. Diese Funkenstrecke arbeitete, wenn sie nicht zu lange hintereinander betrieben wurde, so daß sich zu starke Oxydschichten auf den Flächen bildeten, stets gleichmäßig. Die Entfernung der Oxydschichten konnte leicht durch Abreiben mit feinem Schmirgelpapier erfolgen.

Grundlegender waren die Änderungen, die in der Schwingungserzeugung vorgenommen werden mußten. Wie a. a. O. beschrieben bestand der Primärkreis aus einem Drehkondensator, einer Selbstinduktion und einer Funkenstrecke, die durch ein Induktorium mit Deprezunterbrecher betrieben wurde. Bekanntlich enthält nun ein Induktorium außer den Spulen mit dem Eisenkern und der Stromunterbrechungsstelle noch einen Kondensator, um die durch die Selbstinduktion bei Unterbrechung des Stromes an der Unterbrechungsstelle erzeugte hohe Spannung herabzusetzen. Es bildet also die Primärspule

mit dem Fizeaukondensator und der Funkenstrecke des Unterbrechers zusammen einen Schwingungskreis. Die von diesem Schwingungskreis ausgesandten Wellen wirkten direkt auf die Zuleitungsbänder des Detektors und störten infolgedessen das Minimum der Brückeneinstellung. Es wurde deshalb das Induktorium in etwa 5 m Entfernung gebracht und so aufgestellt, daß die die Enden des Eisenkernes schließenden Kraftlinien nicht das Brückensystem beeinflussen konnten.

Ferner hat es sich bei Messungen mit elektrischen Wellen, wie schon Drude¹⁾ gezeigt hat, als vorteilhaft herausgestellt einen Tesla-Transformator einzuschalten. Es wurde deshalb folgende Anordnung gewählt: Die Sekundärspule des Induktoriums erregt einen Schwingungskreis bestehend aus der dickdrähtigen Primärspule des Tesla-Transformators, 2 Leydener Flaschen und einer Funkenstrecke. Zeitweise wurde dieser Funkenstrecke auch eine zweite parallel gelegt. Die Sekundärspule des Transformators führte dann zu einem Drehkondensator und einer Selbstinduktionsspule, mit welcher der Brückenmeßkreis gekoppelt war.

Bei dieser Schaltung war ein absolutes Minimum in der Nullstellung der Brücke vorhanden; die Schärfe des Minimums war so groß, daß bequem auf $\frac{1}{10}$ mm genau eingestellt werden konnte, wie folgende beliebig herausgegriffene Beobachtungsreihen beweisen mögen:

72,8	72,8	72,8	72,8	72,8	Max.-Diff.	0,0 mm.
60,2	60,2	60,2	60,3	60,1	60,3	60,2 Max.-Diff. v. Mittel 0,1 mm.
108,4	108,5	108,4	108,5	108,5	108,4	108,5 Max.-Diff. v. Mittel 0,05 mm.

Die in diesem Schwingungskreis erzeugten Wellen sind gedämpfte, d. h. die Amplituden der Schwingungen nehmen allmählich ab. Die Ursache dieser Dämpfung ist eine zweifache: Erstens wird sie bedingt durch den Widerstand w des Kreises und zweitens durch die Funkendämpfung. Die erste ist aus der allgemeinen Schwingungsgleichung zu berechnen und zwar ist das Dämpfungsverhältnis zweier Amplituden

$$\frac{i_1}{i_2} = e^{\frac{w T}{2L}},$$

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 8. S. 336. 1902.

wenn i_1 und i_2 zwei auf einander folgende Maximalwerte des Stromes oder der Spannung bedeuten, e die Basis der natürlichen Logarithmen, T die Periodendauer der Schwingung, L die Selbstinduktion. Da

$$\log i_1 - \log i_2 \text{ gleich } \frac{w T}{2 L} = \delta$$

ist, so bedeutet δ das logarithmische Dekrement der Schwingung. Es ist also der Schwingungsvorgang in einem Kondensatorkreis ohne Funkenstrecke hierdurch vollständig bestimmt. Anders aber bei einem Schwingungskreis mit Funkenstrecke. Die durch die Funken hervorgerufene Dämpfung verläuft nicht exponential, sondern nahezu linear. Daraus folgt, daß das Verhältnis der Amplituden am Anfang und Ende einer Periode nicht mehr für alle Perioden konstant ist, wenn man auch angenähert von einem dem Funken äquivalenten Widerstand dem sogen. „Funkenwiderstand“ sprechen kann; allerdings muß dann auch nur mit einem Mittelwert der Perioden gerechnet werden. Da also bei einem Kondensatorkreis mit Funkenstrecke die Amplitude der Schwingung, weil sie keine reine Exponentialkurve darstellt nicht gleichmäßig veränderlich ist, so ist auch im Sekundärkreis die Frequenz der Schwingungen nicht konstant. Viel günstiger würde man mit ungedämpften Wellen arbeiten, wo ja die Amplitudenkurve eine Gerade, das logarithmische Dekrement Null ist.

II. Die Schwingungserzeugung mit dem Röhrensender.

Bis vor kurzer Zeit war man zur Erzeugung ungedämpfter Wellen auf die Lichtbogenmethode nach Poulsen angewiesen. Doch, wie schon a. a. O. erwähnt, arbeitet diese Anordnung nicht konstant, so daß leicht Schwankungen der Frequenz vorkommen können, auch können die Oberschwingungen höherer Frequenz störend auftreten. Es ist deshalb von unschätzbarem Vorteil in dem Röhrensender¹⁾ einen Apparat zu haben, der völlig konstante ungedämpfte Wellen aussendet. Der Röhrensender benutzt zur Erzeugung der Schwingungen die Kathodenröhre. Diese besteht aus einem völlig luftleer gepumpten Glasgefäß, in welches drei Elektroden münden. Erstens die

1) Vgl. hierzu die schöne Darstellung v. A. Meißner, Elektr. Ztschr. 1919. Heft 7—8.

Glühkathode K (vgl. Fig. 2), zweitens die Anode A , drittens das Gitter G . Die Glühkathode wird durch eine Heizbatterie auf Weißglut erhitzt und sendet infolgedessen, da die Röhre luftleer ist, Elektronen aus. Zwischen der Anode und der Glühkathode liegt eine Batterie, die sogen. Anodenbatterie, so daß also die Anode, die Batterie, die Kathode und die Vakuumstrecke einen Stromkreis, den sogen. Anodenkreis, bilden, da ja die von der Glühkathode ausgehenden Elektronen durch ihren Übergang zur Anode einen Gleichstrom herstellen. Die zwischen der Kathode und der Anode liegende Gitterelektrode wird je nach der Spannung, die sie gegen die Glühkathode besitzt (Gitterspannung), die von der Kathode zur Anode strömenden Elektronen entweder beschleunigen oder aufhalten, somit den Anodenstrom entweder erhöhen oder erniedrigen können. Ist die Gitterspannung stark negativ, so werden überhaupt keine Elektronen durch das Gitter zur Anode hindurchwandern, ist sie stark positiv, so kann der „Sättigungsstromwert“ der Röhre erreicht werden. Da nun alle Vorgänge in der Röhre, wenigstens bei den Frequenzen der elektrischen Wellen infolge der verschwindenden Masse der Elektronen trägheitlos verlaufen, so vermag der Elektronenstrom den kleinsten Schwankungen der Gitterspannung zu folgen. Wird also an das Gitter eine Wechselspannung angelegt, so wird auch an der Anode eine Wechselspannung erzeugt werden, oder genauer ein Gleichstrom, dem ein Wechselstrom überlagert ist. Dieser an der Anode entstehende Wechselstrom besitzt die gleiche Frequenz wie der am Gitter liegende, doch ist die Amplitude bedeutend vergrößert und kann sich bis zum Sättigungsstromwert der Röhre vermehren.

Es genügen Gitterspannungen von wenigen Volt, um Stromschwankungen von einem Milliampère im Anodenstrom zu erzeugen, und da außerdem die Kapazität des Systems, Gitter-Glühkathode-Zuleitungsdrähte zum Gitter, außerordentlich klein ist, so bedarf es nur ganz schwacher Stromänderungen um Spannungsschwankungen in der Röhre zu erzeugen. Aus diesem Grunde sind die Kathodenröhren zur Verstärkung schwacher Empfangsströme, aber auch als Sender für elektrische Wellen zu verwenden. In diesem letzteren Falle wird ein Stromstoß, wie er bei der Schließung eines Gleichstromes

entsteht auf einen aus einer Kapazität und Selbstinduktion bestehenden Schwingungskreis übertragen (vgl. Fig. 2). Der Schwingungskreis wird hierdurch zu Eigenschwingungen angeregt, und ist er nun mit dem Gitterstromkreis gekoppelt, so werden diese Eigenschwingungen auf das Gitter übertragen. Es wird also infolgedessen, wie oben auseinandergesetzt auch im Anodenkreis sich ein verstärkter Schwingungsvorgang abspielen. Liegt nun der erste Schwingungskreis selbst im

Fig. 2.

Anodenkreis, so werden auf jenen die verstärkten Schwingungen übertragen, der sie auf den gekoppelten Gitterkreis verstärkt überträgt und so fort, bis der Sättigungsstromwert der Röhre erreicht ist. In der technischen Ausführung liegt der zuerst angeregte Schwingungskreis nicht direkt im Anodenkreise, sondern ist durch eine Spule mit diesem gekoppelt. Um den Sättigungsstromwert der Röhre zu erhöhen, liegt der Kathodenröhre eine zweite parallel, so daß die von der ersten Röhre vergrößerte Amplitude von der zweiten Röhre noch einmal um den gleichen Betrag vergrößert wird. Zur Veränderung der Wellenlänge liegen zwei Möglichkeiten vor: Die Vergrößerung der Kapazität des Schwingungskreises oder die Änderung der Selbstinduktion des Gitter- bzw. Anodenkreises. Da nun hiermit auch eine Änderung der Koppelung verbunden ist, und die Leistungsfähigkeit der Röhre stark von den Koppelungsverhältnissen abhängt, ist man genötigt für jede Röhre jeweilig die geeigneten Koppelungskoeffizienten festzustellen.¹⁾

1) Vgl. hierzu besonders A. Meißner, *Elektrotech. Zeitschr.* 1919. Heft 7—8.

Die Vorteile dieser Methode zur Erzeugung elektrischer Wellen sind folgende: Die Amplitude ist absolut konstant, die Wellen sind also völlig ungedämpft, der Frequenzbereich ist bequem veränderlich und reicht fast unbegrenzt von den langsamsten Wechselzahlen bis zu Wellenlängen von einigen Metern. Auch die völlige Geräuschlosigkeit im Gegensatz zu der Schwingungserzeugung mit Funkenstrecke ist für Messungen, bei denen es auf eine Lautlosigkeit des Telephons ankommt, von nicht zu unterschätzendem Vorteil. Als deshalb auf Vorschlag von Herrn Professor Nernst diese Art der Schwingungserzeugung für die vorliegende Arbeit ausprobiert werden sollte, war es dankbarst zu begrüßen, daß die Gesellschaft für drahtlose Telegraphie (Telefunken) eins ihrer zu großer technischer Vollkommenheit durchgearbeiteten Sendermodelle bereitwillig zur Verfügung stellte; es sei mir gestattet, an dieser Stelle besonders Herrn Dr. Meißner hierfür meinen Dank auszusprechen. Der entlehnte Apparat hatte die kleinste Form eines Röhrendsenders und besaß einen Wellenbereich von 200 bis 1500 m. Als Heizbatterie brauchte er drei Akkumulatoren, zusammen 6 Volt; als Anodenbatterien wurde die Lichtleitung von 110 Volt benutzt. Die Änderung der Frequenz erfolgt zunächst in weiten Grenzen durch Änderung der Selbstinduktion, indem die Lage zweier Spulen bis zu festliegenden Punkten gegeneinander verändert wird. Die genaue Einstellung erfolgt innerhalb dieser Punkte durch Änderung der Kapazität an einem größeren Drehkondensator; für Abstimmzwecke ist noch eine ganz feine Variation durch Einstellung eines kleineren Drehplattenkondensators möglich. In den später ausgeführten Messungen ist stets nur mit einer Wellenlänge von etwa 300 m gearbeitet worden.

III. Der Empfänger für ungedämpfte Wellen.

Um die von dem Röhrendsender ausgesandten Wellen hörbar zu machen, ist man gezwungen, von den bisher üblichen Apparaten abzuweichen. Zunächst ist es klar, daß Wellen von 300 m Länge, d. h. 10^8 Wechsel pro Sekunde, weit außerhalb der dem Ohre vernehmlichen Schwingungszahlen liegen. Doch ist es auch nicht möglich, die Wellen durch einen Detektor hörbar zu machen. Alle Detektoren, ob in der elektrolytischen Zelle oder als Kristalldetektor, sprechen auf einen Impuls an,

summieren die von dem Impuls des Funkens ausgehenden Wellen und machen sie dem Ohre durch das Telephon hörbar. Detektoren sind also ohne weiteres verwendbar, wenn Funkenstrecken in dem Schwingungskreise liegen, wo jeder Funke einen neuen Impuls zu einem neuen Wellenzuge gibt. Anders liegt es bei einem Röhrensender, der einen gleichbleibenden Zug ungedämpfter Wellen aussendet.

Es bleiben drei Wege gangbar, um den Empfang der Wellen bewerkstelligen zu können: 1. Die Überlagerung, 2. das Audion, 3. der Schleifer.

Der Empfang durch Überlagerung beruht auf dem Prinzip der Interferenz. In der Akustik ergeben zwei Töne von gleicher Intensität, aber nur wenig verschiedener Schwingungszahl Schwebungen, d. h. man hört eine Tonwelle, deren Schwingungszahl gleich dem arithmetischen Mittel der beiden Einzeltöne und deren Amplitude durch die Differenz der Schwingungszahlen bestimmt wird; die Amplitude ist um so länger, je weniger die beiden Töne sich voneinander unterscheiden. Nach diesem Prinzip kann man den ausgesandten elektrischen Wellen mit einem zweiten Röhrensender Schwingungen von ein wenig höherer oder niederer Frequenz überlagern, so daß Schwebungen entstehen, deren Häufigkeit klein genug ist, daß das Ohr sie im Telephon als beliebig hohen Ton hören kann. Diese Methode wurde jedoch nicht angewandt, weil ein zweiter Röhrensender, der als Überlagerer hätte dienen können, zurzeit nicht zur Verfügung stand, und weil ferner diese Methode überaus empfindlich ist; da die Messung in der Wheatstoneschen Brücke ja eine Nullmethode ist, so hätten minimale Kapazitätsänderungen, wie sie durch Äußerlichkeiten bedingt werden können, störend auf die Nullstellung wirken können. Doch ist es fraglos, daß diese Methode zur Bestimmung der sehr kleinen D.K. von Gasen eine Genauigkeit ergeben würde, wie sie wohl von keiner anderen Methode bis jetzt erreicht wird. Erwähnt sei, daß die schließlich angewendete, für die Messungen ausreichende Empfangsmethode an Empfindlichkeit nur den 1500. Teil leistet.

Dieselbe Überlagerungsmethode kann ebenso gut im Empfänger erfolgen. Am besten ist es dann, als Detektor auch eine Kathodenröhre in der sog. Audionschaltung zu verwenden.

Das Audion beruht auf folgenden Prinzipien: Der von der Glühkathode zum Gitter fließende Elektronenstrom lädt einen mit letzterem verbundenen Kondensator C auf, indem die eine mit dem Gitter verbundene Belegung negativ, die andere durch Influenz positiv wird.

Fig. 3.

Der Kondensator C ist aber zugleich mit dem empfangenen Schwingungskreis gekoppelt, von dem seine Belegungen abwechselnd positiv und negativ geladen werden. Wird nun z. B. die linke Seite (vgl. Fig. 3) positiv geladen, so wird die rechte durch Influenz negativ, es strömt also positive Elektrizität vom Kondensator in das Gitter. Der Elektronenstrom von der Glühkathode zur Anode wird also beschleunigt. Wird die linksseitige Belegung durch den Stromwechsel negativ geladen, so fließt entsprechend negative Influenzelektrizität in das Gitter, der Anodenstrom wird geschwächt. Durch die fortdauernden Wechsel steigt die negative Spannung des Gitters, es muß deshalb der Gitterkreis gleichzeitig durch einen hohen Widerstand geschlossen werden, so daß die negative Gitterladung während der Zeit zwischen zwei Wechseln abfließen kann. Es werden jetzt in einem im Anodenkreise liegenden Telephon genau wie bei einem Detektor Impulse gedämpfter Wellen hörbar werden. Die Kathodenröhre wirkt also bei dieser Schaltung wie ein Detektor, nur daß sie außerdem die Schwingungen verstärkt.

Wenn man die im Anodenkreis auftretenden Schwingungen nochmals mit den im Gitterkreis befindlichen zurückkoppelt, so werden die Schwingungen nicht nur noch weiter verstärkt werden, sondern es ist durch geeignete Kapazitätsänderungen

im Anodenkreise möglich, den Wellen im Gitterkreise solche etwas anderer Frequenz zu überlagern und so Schwebungen hervorzurufen, die im Telephon hörbar sind. In dieser Audionschaltung mit Rückkoppelung dient die Kathodenröhre also gleichzeitig als Detektor, Verstärker und Überlagerer. Auch diese Empfangsmethode ist aus äußeren Gründen noch nicht für die Zwecke der vorliegenden Arbeit durchgebildet worden.

Als dritte Möglichkeit, ungedämpfte Wellen hörbar zu machen, bleibt, die Schwingungen zu unterbrechen und die einzelnen Unterbrechungen in einer so langsamen Folge geschehen zu lassen, daß das Ohr für sie empfänglich wird. Dieses kann man bekanntlich schon ganz roh erreichen, wenn man einen Draht über eine Feile gleiten läßt, so daß also der Stromschluß nur an den Spitzen der Feile erfolgt. Auf dem gleichen Prinzip beruht der Schleifer, der auch von Telefunken für die vorliegende Arbeit freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. In dem Schleifer wird als Stromunterbrecher durch ein Uhrwerk ein ganz feines Zahnrad an einer Feder vorbeigeführt, das Telephon liegt parallel der Unterbrechungsstelle. Der Schleifer arbeitete während der ganzen Zeit überaus regelmäßig. Der Gang des Uhrwerks blieb bei jeder Federspannung völlig gleich. Ein Detektor ist hierbei nicht mehr nötig, da die Unterbrechungen schnell genug hintereinander erfolgen, so daß im Telephon ein Rauschen hörbar ist, welches in seiner Intensität natürlich stark von der Intensität der Schwingungen des Senders abhängt. Erwähnt sei noch, daß der Gang des Uhrwerks bequem durch einen Sperrhaken unterbrochen werden kann.

Es ergab sich nunmehr folgendes Schaltbild: Der Primärkreis wurde durch den von Telefunken gelieferten Röhrensender ersetzt, damit gekoppelt lag der a. a. O. beschriebene Brückenkrejs. An Stelle des Detektors kam der Schleifer, dem parallel das Telephon liegt. Die hiermit im Brückenkreise vorgenommenen Messungen ermöglichten zunächst eine Einstellung des Nullpunktes bis auf 1 mm. Das Minimum war also im Verhältnis zu der mit Teslafunken im Primärkreise erzeugten Schwingungsmethode ziemlich breit. Durch Parallelschalten einer dritten Kathodenröhre konnte das Minimum auf 0,6 mm eingeengt werden. Eine weitgehende Verbesserung wurde aber erzielt,

als an Stelle der bis dahin verwendeten Doppelkondensatoren die ursprünglich von Nernst in I. angegebenen Glasplattenkondensatoren wieder eingeführt wurden. Bei den bis dahin gebräuchlichen Methoden zur Erzeugung schneller Schwingungen mußten, wie schon Nernst¹⁾ erwähnt, dickere Glasplatten eingeführt werden, damit keine Funken zwischen den Kondensatorbelegungen überspringen können. Eine derartige Funkenbildung ist aber bei dem Röhrensender ausgeschlossen, und man kann deshalb zu der ursprünglichen Meßbrücke, deren Glasplatten nur 1,1 mm stark sind, gegen 3,3 bei den bis dahin benutzten, zurückkehren.

Da diese Anordnung weniger Intensität verbraucht, wurde eine Empfindlichkeit der Einstellung erzielt, die der anfangs erwähnten Methode mit gedämpften Wellen fast gleich kam. Besonders als ein bedeutend empfindlicheres Telephon in Anwendung gebracht wurde. Während bis dahin nämlich ein gewöhnliches Posttelephon von etwa 300 Ω Widerstand benutzt wurde, ist das neue ein von Telefunken für die Zwecke der drahtlosen Telegraphie konstruiertes von 4000 Ω , also bedeutend empfindlicher; als Zeichen dafür möge gelten, daß man den kleinen Stromstoß, der bei Lösung oder Herstellung eines Kontaktes entsteht, als starkes Knacken hören kann.

In der a. a. O. beschriebenen Schaltung waren alle vier Zweige der Wheatstoneschen Brücke durch Glasplattenkondensatoren gebildet, von denen je zwei eine Metallplatte gemeinsam hatten. Die von Nernst in I. angegebene Schaltung zeigt nur einen Glasplattenkondensator auf beiden Seiten der Brücke, während die beiden anderen Zweige dort durch zwei Elektrolytwiderstände gebildet werden. Es wurde also zunächst versucht, die gleiche Schaltung auf die vorliegende Meßmethode anzuwenden, doch zeigte es sich, daß die Elektrolyten zu viel Energie verbrauchten und das Minimum infolgedessen außerordentlich flach wurde. Es wurden daher statt der Widerstände zwei Drehplattenkondensatoren als Brückenzweige eingeführt. Die Größe der Kapazitäten wurde so eingestellt, daß alle vier Zweige nahezu einander gleich waren. Es ergibt sich somit folgendes Schaltungsschema:

1) W. Nernst, Wied. Ann. 60. S. 600. 1897

Fig. 4.

Der Meßtiegel D ist, wie von Nernst in I angegeben für Messung von kleineren D.K., ein Nickeltiegel, für größere wurde wieder ein Platintiegel benutzt. D steht mit den vorderen Metallplatten in der Meßbrücke bei P_5 in dauerndem Kontakt, die zweite Elektrode wird abwechselnd mit den beiden hinteren Metallplatten bei P_3 oder P_4 verbunden, so daß also die Kapazität der zu untersuchenden Substanz abwechselnd der rechten oder der linken Meßbrücke parallel liegt. Als Kompensationswiderstände für Flüssigkeiten mit größerem Leitvermögen dienten auch wiederum die von Nernst in I beschriebenen mit Manganinischer Lösung beschickten Elektrolytwiderstände W_1 und W_2 .

Bei der Bestimmung der D.K. des Wassers, die ja sehr hoch ist und deshalb im Platintiegel erfolgen mußte, trat eine Schwierigkeit auf, die zu einer kleinen Abänderung der Schaltung führte. Der in den Platintiegel hineinragende Stift sowie die daran befindliche zweite Elektrode waren aus Silber gefertigt. Infolge der Verschiedenheit der Elektroden traten Extraströme auf, der Meßtiegel wirkte als galvanisches Element. Diese Ströme wurden auch durch den Schleifer unterbrochen und waren infolgedessen im Telefon hörbar. Eine Nulleinstellung der Brücke war nun nicht mehr möglich, da ja in dem einen Brückenzeige außer der zu messenden Kapazität noch ein Element lag. Es lag nun nahe, den Schleifer vor die Meßbrücke zu legen, z. B. zwischen P_1 und P_2 , während das Telefon als Nullinstrument zwischen P_3 und P_4 .

liegen blieb. So geht ein stetig unterbrochener Zug ungedämpfter Wellen durch die Brücke, der im Telephon hörbar ist, während der im Meßtiegel entstehende Gleichstrom nicht mehr unterbrochen wurde und deshalb die Messung nicht stören konnte. Hierbei trat jedoch eine neue Schwierigkeit auf; sobald nämlich die Kompensationswiderstände angeschaltet wurden, war eine Nulleinstellung der Brücke nicht mehr möglich. Ein Extrastrom konnte nicht mehr die Ursache sein, denn diese Erscheinung zeigte sich auch, als der Meßtiegel nicht in der Brücke lag. Vielmehr müssen Vorgänge in den Elektrolyten auftreten, die eine Messung verhindern.

Wie schon eingangs erwähnt, kann man einen Elektrolyten auffassen als metallischen Widerstand mit hintergeschalteter Kapazität, sofern keine Polarisationserscheinungen auftreten. Diese bringen nun aber auch eine Phasenverschiebung hervor, die umgekehrt proportional der Zahl der Wechsel ist. Nun werden die von dem Schleifer ausgehenden unterbrochenen einzelnen Wellenzüge als bedeutend langsamere Impulse auf die Elektrolyten wirken, als die von der anderen Elektrode ausgehenden ungedämpften Wellen. Es werden also zwei verschiedene Frequenzen sich in den Flüssigkeitswiderständen überlagern, die auch eine verschiedene Phasenverschiebung ausüben und infolgedessen keine Stromlosigkeit in der Brücke zulassen.

Es mußte deshalb ein anderes Mittel gefunden werden, um den auftretenden Extrastrom zu eliminieren. Es wurde der Schleifer wieder zwischen P_3 und P_4 gelegt und auf Vorschlag von Prof. Nernst, zwischen den Meßtiegel und den Verzweigungspunkt P_5 eine Kapazität von 2000 cm in Gestalt eines kleinen Glimmerkondensators gelegt. Der ohnehin sehr schwache Extrastrom lud dann wohl diesen Kondensator auf, doch konnte er nicht mehr störend auf die Nulleinstellung wirken.

IV. Messungen.

A. Flüssigkeiten.

Die mit dem Apparat ausgeführten Messungen erstreckten sich nur auf die Bestimmung der D.K. schon gemessener Substanzen zur Kontrolle der Methode. Leider erlaubten es die augenblicklichen Verhältnisse nicht, für alle Messungen genügend

reine Substanzen zu erhalten. Die Messung selbst erfolgt genau in der gleichen Weise, wie bei der von Nernst in I angegebenen Methode. Der Meßtiegel wird mit Luft, mit einer Eichsubstanz und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt an den rechten und an den linken Glasplattenkondensator gelegt, die rechte Glasplatte ist bis zum völligen Schweigen des Telefons heraus- bzw. hineinzuschieben. Bedeutet s_0 die Hälfte der Glasplattenverschiebung, wenn der Meßtiegel rechts und links ausgeschaltet wurde, mit Luft gefüllt, s_e gefüllt mit Eichsubstanz, s_u mit der zu untersuchenden Substanz, so berechnet sich die gesuchte D.K., bezeichnet D_u , aus der Formel:

$$D_u = (D_e - 1) \frac{s_u - s_0}{s_e - s_0} + 1,$$

wenn D_e die D.K. der Eichsubstanz ist. Die Schärfe der Null-einstellung ist aus folgenden Tabellen ersichtlich.

Luftgefüllt		Chloroform		Äthylenchlorid		Toluol	
51,8	34,5	19,9	78,0	124,6	11,5	59,7	29,7
51,8	34,5	20,1	78,2	124,8	11,6	59,9	29,9
51,7	34,2	20,1	78,0	124,7	11,4	59,7	29,9
51,5	34,5	20,1	77,9	124,3	11,7	59,7	29,8
51,8	34,6	19,7	78,0	124,5	11,3	59,8	29,7
51,8	34,5	19,8	78,1	124,8	11,5	59,6	29,7
51,5	34,4	20,0	78,0	124,8	11,5	59,7	29,7
51,7	34,6	20,1	78,1	124,8	11,7	59,6	29,8
51,6	34,5	20,0	77,9	124,5	11,5	59,7	29,7
51,8	34,6	19,8	78,0	124,3	11,6	59,8	29,8
51,70	34,49	19,96	78,03	124,61	11,53	59,72	29,77

Die Einstellungen wurden nach der von Nernst in I angegebenen Methode derart gemacht, daß das Mittel aus den Verschiebungen der Glasplatte genommen wurde, bei denen ein erstes Anschwellen des Tones bemerkbar wurde, doch war die Lautlosigkeit in der Nullstellung derartig vollkommen, daß eine mit geschlossenen Augen vorgenommene Einstellung ebenso sicher ausführbar war. Wie man sieht, ist die Schärfe nicht ganz so groß, wie bei den gedämpften Wellen, doch ist die Abweichung vom Mittelwert nirgends größer als 0,2 mm, was bei so geringen Verschiebungen wie bei Toluol nur 0,4 Proz. ausmacht. Die Schärfe des Minimums ist überaus von der Stärke des Heizstromes der Glühkathode abhängig. Sobald

z. B. der Heizstrom statt auf 6 Volt auf 5,8 Volt durch Entladung der Akkumulatoren gesunken war, wurde das Minimum sofort bedeutend breiter; es ist deshalb auf eine ausreichende Stärke des Heizstromes sorgfältig zu achten. Frisch geladene Akkumulatoren ermöglichen eine Genauigkeit der Einstellung auf 0,1 mm im Mittel zu erreichen. Wie auch schon Nernst in I erwähnt, ist die Körperhaltung stets gleich zu bewahren. Denn die Annäherung oder Entfernung der Hand ergibt schon eine Differenz der Nullstellung von etwa 0,3 mm.

Im Nickeltiegel wurde die D.K. folgender Substanzen bestimmt:

Äther (als Eichsubstanz) mit Natrium
getrocknet,
Toluol mit Natrium getrocknet,
Chloroform chemisch rein (D. A. B. 4),
o-Xylol chemisch rein,
Anilin mit Natrium getrocknet,
Äthylenchlorid.

Bei allen sechs Substanzen war eine Widerstandskompensation völlig unnötig; das Minimum war ganz lautlos, eine Leitfähigkeit war bei den angewandten Schwingungszahlen (= 300 m) also nicht mehr vorhanden.

Mit dem Platintiegel wurden gemessen:

Leitfähigkeitswasser,
Äthylalkohol abs. über Kalk dest.
Methylalkohol chemisch rein,
Isobutylalkohol " "
Aceton frisch destilliert,
Nitrobenzol (aus krist. Benzol).

Letzteres als Eichsubstanz. Eine Widerstandskompensation war nur bei Nitrobenzol überflüssig; sie erfolgte stets mit der breiten Platinelektrode der von Nernst in I beschriebenen Form, da die Änderung der Kapazität bei einer Widerstandsänderung mit dieser bedeutend geringer ist, als bei den Platindrahtelektroden. Die Einstellung auf Lautlosigkeit ist bei Messungen mit Widerstandskompensation genau so scharf, wie ohne diese, wie folgende Tabelle beweisen mag.

Wasser		Methylalkohol	
127,0	1,3	96,7	36,1
126,8	1,6	96,8	36,5
126,8	1,5	97,0	36,2
127,0	1,3	97,2	36,0
127,1	1,3	97,0	36,0
126,7	1,3	97,0	36,0
127,0	1,4	97,2	36,2
126,9	1,4	97,0	36,4
126,8	1,3	97,1	36,0
127,0	1,4	97,0	36,2
126,91	1,38	97,00	36,16

Wie Nernst (I, S. 647) erwähnt, ist bei den dort verwendeten langsamen Schwingungen die Korrektur infolge der Kondensatorwirkung der Kompensationswiderstände zu vernachlässigen; das Verhältnis der Kapazität des dielektrischen Troges und der Widerstände ist umgekehrt proportional der spezifischen galvanischen Leitfähigkeit und direkt der D.K. der Flüssigkeiten. Hieraus berechnet sich ein Fehler der gemessenen D.K. von $1 - \frac{D_0 \sigma}{D \sigma_0} : 1$, wenn D_0 und σ_0 die D.K. und spezifische Leitfähigkeit der Kompensationswiderstände und D und σ diejenigen des Meßtiegels bedeuten. Für schnelle Schwingungen dürften die Verhältnisse nicht so günstig liegen, da σ mit zunehmender Schwingungszahl immer kleiner wird und die dielektrische Leitfähigkeit mehr hervortritt. Das Verhältnis der beiden Größen läßt sich nach Drude¹⁾ in der Form schreiben: $\frac{2c\sigma_m\lambda}{\epsilon}$, wo c die Lichtgeschwindigkeit, σ_m die galvanische Leitfähigkeit in elektromagnetischem Maße, λ die Wellenlänge und ϵ die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Die Kapazität der Widerstandskompensatoren wird dann besonders hervortreten, wenn die benutzte Wellenlänge in ein Gebiet fällt, wo der untersuchte Körper anomale Dispersion aufweist. Denn während gewöhnlich der Einfluß der Wellenlängenänderung im Meßkreise, welche durch Hinzufügen der Kapazität der Widerstände entsteht, nicht ins Gewicht fällt, zumal ja zu beiden Brückenzweigen annähernd die gleiche Kapazität geschaltet

1) P. Drude, Physik des Äthers, Abschn. IX. 28. S. 638. 1912.

wird, dürfte im Gebiete anomaler Dispersionen auch diese geringe Wellenlängenänderung von Einfluß sein. Da die Kapazität eines Kondensators der Entfernung der Metallbelegungen umgekehrt proportional ist, dürfte es sich in diesem Falle auch nicht empfehlen, die beiden Elektroden der Kompensationswiderstände einander sehr nahe zu bringen, um auf diese Weise einen möglichst geringen Kapazitätsunterschied in beiden Zweigen zu erreichen. Vielleicht ist es in diesem Falle besser, die a. a. O. beschriebenen Widerstände zu verwenden.

In Fällen, wo eine kleine Änderung der Wellenlänge von Einfluß auf das Beobachtungsergebnis ist, dürfte es auch angebracht sein, die Nulleinstellung der Brücke nicht nur durch Herausziehen und Hineinschieben der Glasplatte des rechten Brückenzeiges vorzunehmen, sondern durch Herausziehen derjenigen Glasplatte, welcher der Meßzweig parallel liegt, damit die Gesamtkapazität des Brückenzeiges gleich bleibt. Natürlich müssen die Glasplatten gegeneinander geeicht sein.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Meßergebnisse im Vergleich zu den mit anderen Wellenlängen gefundenen anderer Beobachter zusammengestellt. Die mit Wellenlänge ∞ gefundenen Zahlen sind den Messungen von Nernst, Turner, bei Äthylenchlorid und Methylalkohol von Landolt, bei Aceton von Walden entnommen; die mit $\lambda = 75$ m angegebenen Zahlen entstammen den Messungen von Drude. Die mit dem neuen Apparat gefundenen Resultate sind unter $\lambda = 300$ m angegeben; die Messungen wurden sämtlich bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Substanz	$\lambda = \infty$	$\lambda = 75$ m	$\lambda = 300$ m	
Chloroform	5,14	4,95	5,06	} ohne Widerstands-komp.
Toluol	2,33	2,31	2,38	
o-Xylol	2,57	2,57	2,47	
Äther	4,36	4,35	(4,36)	
Äthylenchlorid	10,8		10,95	
Anilin	7,32	7,14	7,23	
Wasser	81,1	80,7	80,16	
Methylalkohol	35,2	33,2	36,17	
Äthylalkohol	26,8	31,8	29,57	
Isobutylalkohol	18,9	8,0	19,90	
Aceton	21,5	20,7	21,03	
Nitrobenzol	(36,45)	34,0	(36,45)	} ohne Widerstands-komp.

B. Messungen an festen Körpern.

Im folgenden seien Messungen mitgeteilt, die nach Hertwigs Methode mit der a. a. O. beschriebenen Schwingungserzeugung angestellt wurden. Es wurden anorganische Salze untersucht, und zwar wurden die Substanzen fein gepulvert und dann möglichst fest in den Nickeltiegel gepreßt; die zweite Elektrode wurde dann fest aufgesetzt. Nach Maxwell¹⁾ dürfte gegen die Anwendung von Pulvern, d. h. also Schichten von Luft und der zu untersuchenden Substanz, kein Bedenken bestehen, da dieser ja darauf hinweist, daß man sich mehrere Schichten gleichen Materials ohne Änderung zu einer Schicht vereinigt denken kann. Die Dichte der Pulver wurde durch Ausmessen des eingenommenen Volumens und Abwägung der angewandten Substanz bestimmt, die gefundene D.K. der Pulver auf die D.K. für die Pulver mit Kristalldichte umgerechnet.

Für Gase gilt die Beziehung $\epsilon - 1 \sim d$ (Dichte), man kann also ohne weiteres die Elektrisierungszahlen, d. h. die um 1 verminderte D.K., auf verschiedene Dichten umrechnen; für Flüssigkeiten und feste Körper ist das nicht mehr angängig. Die Elektronentheorie nimmt an²⁾, daß die Elektronen in Isolatoren durch quasielastische Kräfte an die Moleküle gebunden sind, also Kräfte die der Entfernung von der Ruhelage proportional sind. Durch ein äußeres elektrisches Feld werden die Elektronen aus der Ruhelage verschoben und infolgedessen eine Polarisierung hervorgerufen. Wenn die auf das Elektron wirkende Kraft nur durch die Natur des Moleküls bestimmt und von den Feldern der benachbarten Moleküle unabhängig ist, so wird die Elektrisierungszahl proportional der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit sein, also auch proportional der Dichte; das ist aber nur bei Gasen der Fall. Bei Flüssigkeiten und besonders bei festen Körpern wirken auf die Elektronen auch die Felder der Nachbarmoleküle, und die Dichte d ist proportional der Funktion $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$, vorausgesetzt, daß die Zahl der Elektronen sich nicht bei der Dichteänderung ändert.

1) I. Cl. Maxwell, Lehrb. d. Elekt. u. d. Magnet. Deutsch von B. Weinstein. 1. Art. 328. S. 473. 1883.

2) M. Abraham, Theorie d. Elektr. II. 3. Aufl. 1914. § 29. S. 250.

Die gleiche Funktion folgt auch aus der Clausius-Mossotti-schen Theorie.

Man rechnet also die aus der für die Pulver gefundenen D.K. ε_p bestimmte Funktion $\frac{\varepsilon_p - 1}{\varepsilon_p + 2} = x$ für Kristalldichte um und berechnet aus der hierfür gefundenen Zahl x die D.K. ε_k des Kristalls nach der Formel $\varepsilon_k = \frac{1 + 2x}{1 - x}$. Es braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden, daß die so gefundene D.K. einen Mittelwert der drei „Hauptdielektrizitätskonstanten“¹⁾ des Kristalls bedeutet.

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Substanz	Dichte d. Pulv.	Dichte d. Krist.	D.K. d. Pulv.	D.K. d. Krist. ber.
KCl	1,61	1,985	2,06	2,42
KAl(SO ₄) ₂	1,42	1,75	2,970	3,87
PbCl ₂	4,84	5,80	4,29	6,03
PbSO ₄	3,59	6,30	3,72	16,07
(COOH) ₂ Pb	2,26	2,50	2,35	2,57
S (am.)	1,313	1,92	2,84	4,76
HgCl ₂	4,39	5,42	2,58	2,95
H ₂ (CN) ₂	3,11	4,018	2,41	3,11
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,39	1,77	2,56	3,31

Wie groß die Differenz für die berechnete D.K. des Kristalls werden kann, ob man die Elektrisierungszahl $\varepsilon - 1$ oder die Funktion $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ der Dichte proportional setzt, mögen folgende Zahlen zeigen:

Substanz	D.K. ber. $\varepsilon - 1 \sim d$	D.K. ber. $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \sim d$
(NH ₄) ₂ SO ₄	2,99	3,31
S	3,69	4,76
PbCl ₂	4,94	6,03
PbSO ₄	5,77	16,07

Es sei bemerkt, daß eine Widerstandskompensation für etwaige Leitfähigkeit unnötig war.

Es liegt nahe, einen Vergleich der obigen Zahlen mit den

1) Vgl. M. Born, Dynamik d. Kristallgitter § 19. S. 67. 1915.

von Starke¹⁾ nach der „Schwimmethode“ erhaltenen Zahlen anzustellen. Hierbei zeigt es sich, daß die D.K. für KCl bedeutend kleiner als von Starke gefunden wurde. Es ist möglich, die verschiedenen Leitfähigkeiten von Benzol und Äthylenchlorid und eine wohl stets auf der Oberfläche eines Kristalls haftende Flüssigkeitsschicht als Grund hierfür anzusehen. Sollte besonders bei hygroskopischen Salzen ein Unterschied zwischen den beiden Meßmethoden in zukünftigen Fällen hervortreten, so würde diese Annahme an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Doch sind wohl noch eingehendere Versuche nötig, um über diese Frage ein sicheres Urteil zu fällen.

Es wurde ferner die Temperaturabhängigkeit der D.K. einiger Salze bestimmt. Um die Temperaturmessungen zu ermöglichen, konnte es nicht umgangen werden, daß die Verbindungen des Meßtiegels mit den Glasplattenkondensatoren verlängert wurden, um das Einsetzen der Substanz in ein Dewargefäß zu ermöglichen. Die Versuche wurden derart angestellt, daß die Plattenkondensatoren und die Apparate des Primärkreises erhöht aufgestellt wurden, so daß der Meßtiegel in ein zwischen die Plattenkondensatoren gestelltes Dewargefäß hinabgelassen werden konnte. Als Abkühlungsmittel wurde bis -70°C ein Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol benutzt. Einige Messungen wurden auch mit flüssiger Luft ausgeführt. Ein Einfluß des Kühlmittels wurde, trotz der wahrscheinlich großen Verschiedenheit der D.K. von Alkohol und flüssiger Luft, nicht festgestellt. Die Verwendung eines Metallrührers während der Messung ist zu vermeiden, da ja hierdurch ein neuer Kondensator gebildet wird, welcher von der D.K. des Kühlmittels abhängig ist und die Messungen stört. Andere Schwierigkeiten sind bei der Versuchsanordnung nicht hervorgetreten.

Substanz	D.K. bei						
	$+17^{\circ}$	-5°	-20°	-30°	-45°	-60°	-180°
S	2,84	2,84		2,84		2,84	2,84
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,56		2,56		2,56	2,56	2,55
HgCl_2	2,58	2,58	2,58		2,58	2,58	
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	2,41		2,41		2,41	2,41	
PbCl_2	4,29	4,29		4,29		4,29	4,29

1) H. Starke, Wied. Ann. 60. S. 629. 1897.

Die oben angegebenen Zahlen beziehen sich auf die D.K. der Pulver.

V. Theoretisches.

Aus obiger Tabelle ersieht man, daß die Temperaturabhängigkeit fester Körper, wenn überhaupt vorhanden, so gering ist, daß sie nicht festzustellen war. Vielleicht wäre es möglich nach der oben beschriebenen Überlagerungsmethode, die ja unvergleichlich viel empfindlicher ist, eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Das wäre besonders interessant für die Ammoniumsalze, sowie für Ferro- und Mangansulfat. Wie nämlich R. Ewald¹⁾ beobachtete, ist der Verlauf der spezifischen Wärme bei Ammoniumbromid und -Nitrat zwischen $+20^\circ$ und -78° C. ein anomaler; er deutete diese Erscheinung auf eine intramolekulare Umwandlung der Salze in dem betrachteten Temperaturgebiete, welche sich eventuell durch eine Änderung der D.K. ausdrücken müßte. Für Ferro- und Mangansulfat wies Oosterhuis²⁾ nach, daß diese Stoffe nicht dem Curieschen Gesetz gehorchen, daß nämlich die Suszeptibilität umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, sondern er zeigte, daß entsprechend dem Nernstschen Wärmesatz

$$\lim \frac{dm}{dT} = 0$$

ist, wenn m das durch die magnetische Kraft 1 erzeugte Moment der Masseneinheit ist, d. h. also daß bei hinreichend starker Abkühlung die Suszeptibilität von der Temperatur unabhängig wird. Es wäre nun möglich, daß Ferro- und Mangansulfat auch für den Verlauf der Temperaturabhängigkeit ein abnormes Verhalten zeigen.

Debye³⁾ nämlich führt in einer Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der D.K. flüssiger Körper aus, daß der Clausius-Mossotti bzw. Lorentz-Lorenzsche Ausdruck $\frac{s-1}{s+2}$ eine Temperaturfunktion von der Form $\frac{a}{T} + b$ sein muß, worauf auch schon Ratz⁴⁾ hinweist, welcher ausspricht, daß dies um so stärker hervortritt, je größer die D.K. ist. Zu dieser Formel kommt jedoch Debye nur mit Hilfe der Hypothese,

1) R. Ewald, Ann. d. Phys. 44. S. 1213. 1914.

2) E. Oosterhuis, Phys. Zeitschr. 15. S. 862. 1913.

3) P. Debye, Phys. Zeitschr. 13. S. 97. 1912.

4) Fl. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. S. 102. 1896.

daß im Innern der Atome nicht nur quasielastisch gebundene Elektronen, sondern auch fertige Dipole sind, wobei man die Stärke der Bindung mit Clausius für verschiedene Körper verschieden ansehen müßte. Die D.K. ϵ hätte dann also die Form $\epsilon = \epsilon_0 + \frac{a}{T}$, wo ϵ_0 nur von den Verschiebungselektronen herrührt und $\frac{a}{T}$ ein dem Curieschen Gesetz analoger Ausdruck für den Anteil der Dipole bildet. Es würde das nach dem Nernstschen Wärmesatze heißen, daß die Funktion $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$ für tiefe Temperaturen von der Temperatur unabhängig ist. Das gleiche Resultat kann man durch Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems auf einen von Drude¹⁾ betrachteten Kreisprozeß erhalten.

Wie Reinganum²⁾ nachweist wird die potentielle Energie der Dipole erst bei tiefen Temperaturen von der Temperatur unabhängig, entsprechend könnte man daraus schließen, daß nur die fertigen Dipole bei einer Elektrisierung eine gewisse Wärmekapazität besäßen.

Wie weit die Energie der Dipole bei tiefen Temperaturen mit der für die Unabhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur von Oosterhuis eingeführten Nullpunktsenergie identisch ist, wage ich nicht zu entscheiden.³⁾ Ebenso mag die Hypothese hier unerörtert bleiben, ob die von Reinganum und Debye in das Atom eingeführten Dipole mit dem innersten Elektronenring des Bohrschen Atommodells, welcher ja nur aus zwei Elektronen besteht, zu identifizieren sind.

Die Temperaturabhängigkeit der D.K. ist jedoch auch noch von einem andern Gesichtspunkte aus von großem Interesse. Nach Nernst⁴⁾ spielt bei der elektrolytischen Dissoziation die elektrostatische Anziehungskraft der entgegengesetzt geladenen Ionen eine entscheidende Rolle. Werden diese Anziehungskräfte geschwächt, so nimmt die elektrolytische Dissoziation zu. Durch Zwischenschalten eines Mediums höherer

1) P. Drude, Physik des Äthers I, 48. 1912.

2) M. Reinganum, Ann. d. Physik 38. S. 649. 1912.

3) Vgl. W. Nernst, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 18. S. 83. 1916. bes. S. 115 Ziff. 8.

4) W. Nernst, Theor. Chem. VII. Aufl. S. 403.

D.K. wird die Anziehungskraft zweier ungleicher Ladungen gemindert, folglich wird in einem Medium höherer D.K. die elektrolytische Dissoziation größer sein, als in einem Medium kleinerer D.K. Allerdings werden hierbei auch die Kräfte in Frage kommen, welche das Molekül in Ionen zu spalten suchen, wobei wahrscheinlich die kinetische Energie der Molekülkomponenten eine entscheidende Rolle spielt. Auf diesen Gedankengängen Nernst' aufbauend stellt Kossel¹⁾ Betrachtungen über die Größenordnung der Kräfte an, die zur Trennung der Ionen eines Moleküls erforderlich sind und kommt zu dem Schluß, daß die D.K. des Lösungsmittels in der Tat die elektrolytische Dissoziation bestimmt, wie auch Lenard²⁾ den gleichen Einfluß der D.K. der Umgebung für die Eigenschwingungsdauer des Zentrums einer Phosphoreszenzbande wahrscheinlich gemacht hat.

Wie zu Anfang dieser Arbeit erwähnt wurde, ist es von hervorragendem Interesse die Abhängigkeit der D.K. von der Wellenlänge der angewandten Schwingungen aufzuklären. Die Elektronentheorie erklärt die Erscheinungen der normalen und anomalen Dispersion für das Gebiet der Lichtwellen mit den Eigenschwingungen der Atombestandteile und zwar sowohl der Elektronen wie der positiven Atomkerne. Ist die Frequenz der Eigenschwingungen ν_0 groß gegen die der einfallenden Welle ν , so findet keine Dispersion statt, da die Trägheit der mitschwingenden Teilchen nicht in Betracht kommt; ist ν_0 nur wenig größer als ν , so nimmt der Brechungsindex n mit wachsendem ν zu (normale Dispersion). Wächst ν weiter und wird gleich und größer als ν_0 , so liegt der Fall der anomalen Dispersion vor, die Wellenlängen, welche kleiner als die der Eigenschwingungen sind, werden schwächer gebrochen als die etwas größeren. Bei weiter wachsendem ν beeinflußt der Wert von ν_0 überhaupt nicht mehr den Brechungsindex.

Im Gebiet der elektrischen Wellen sind viele Substanzen gefunden worden, die für langsamere Schwingungen eine größere D.K. besitzen als für schnellere, welche also auch die Erscheinungen der anomalen Dispersion zeigen, da der

1) W. Kossel, *Ann. d. Phys.* **49**. S. 229, bes. S. 268. 1916.

2) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* **31**. S. 671. 1910.

Brechungsexponent durch $n^2 = \varepsilon \mu$ und von Flüssigkeiten mit Leitfähigkeit nach Drude¹⁾ durch die Formel

$$n^2 = \mu \left(\frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \sigma_m c^4 \nu^2} \right)$$

mit der D.K. verknüpft ist, worin μ die magnetische Permeabilität, σ_m die Leitfähigkeit in elektromagnetischem Maße, c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Eine ähnliche funktionale Abhängigkeit ergibt sich auch für die Absorption. Eine Erklärung für die Erscheinungen der anomalen Dispersion kann man ebenso wie die Elektronentheorie im Gebiete des sichtbaren Lichtes durch sehr langsame Eigenschwingungen der Atome mit geringer Dämpfung geben. Doch wie Nernst durch eine Arbeit von Millikan²⁾ gezeigt hat, ist auch eine andere Deutung möglich. Mit Clausius³⁾ kann man annehmen, daß ein Dielektrikum im Ganzen als Nichtleiter anzusehen ist, welcher kleine leitende Körperchen enthält. Wie nun schon Maxwell⁴⁾ gezeigt hat, tritt in all den Dielektrika Absorption auf, die aus Teilchen verschiedener Substanzen zusammengesetzt sind, selbst wenn die Teilchen für sich diese Erscheinung nicht zeigen; und zwar ist die Absorption für die elektrische Schwingung am stärksten, deren Frequenz der Größenordnung nach: gleich der D.K. der Teilchen dividiert durch das doppelte der elektrostatisch gemessenen Leitfähigkeit ist. Millikan prüfte die Richtigkeit dieser Hypothese und damit die Clausiussche Vorstellung über den Bau eines Dielektrikums durch die Bestimmung der D.K. einer Chloroformemulsion und zeigte, daß angesäuertes Chloroform in Schwingungsgebieten zwischen 10^4 bis 10^7 starke anomale Dispersion zeigen muß.

Durch Untersuchung der D.K. derartiger Emulsionen mit verschiedenen Wellenlängen, wie es mit dem Röhrensender bequem möglich ist, kann man vielleicht Aufklärung darüber erlangen, ob die anomale Dispersion und Absorption, welche hervorragend konstitutive Eigenschaften sind, bei elektrischen Wellen durch Resonanz der Eigenfrequenzen verschiedene

1) P. Drude, Phys. d. Äthers, Abschn. IX. 31.

2) H. Millikan, Wied. Ann. 60. S. 376. 1897.

3) R. Clausius, Mech. Wärmetheor. Bd. 2 Abschn. III.

4) J. Cl. Maxwell, a. a. O. Artikel 330—331.

Atome bzw. Atomgruppen, oder durch die Leitfähigkeit dieser eingelagerten Atomgruppen bedingt ist, wie es Drude¹⁾ für die Wirksamkeit der OH-Ionen erörtert hat.

C. Zusammenfassung.

1. Der von W. Hertwig beschriebene Apparat zur Messung der D.K. mit gedämpften Wellen wurde in einzelnen Teilen verbessert.

2. Durch Einführung des Röhrensenders wurde es ermöglicht die Messungen mit ungedämpften Wellen von völlig konstanter Amplitude auszuführen. Die völlige Lautlosigkeit und Einfachheit in der Apparatur sind hervorzuheben. Durch den Röhrensender wird es auch ermöglicht, die von Nernst zuerst beschriebene Meßbrücke auch für Messungen mit schnellen Schwingungen zu benutzen. Die bequemere Veränderlichkeit der Wellenlängen gegenüber der von Hertwig beschriebenen Methode ist zu betonen.

3. Die zum Empfang der ungedämpften Wellen möglichen Methoden werden angegeben und die durch den schließlich eingeführten Schleifer sich ergebende Schaltung ausgeführt.

4. Es werden die Resultate der Messungen mitgeteilt, die zur Kontrolle der Methode ausgeführt wurden.

5. Es wird die Dielektrizitätskonstante einiger anorganischer Salze und ihre Temperaturabhängigkeit mit dem von Hertwig beschriebenen Apparate bestimmt.

6. Die Theorie der Temperaturabhängigkeit der D.K., die Bedeutung der D.K. für die elektrolytische Dissoziation, sowie die Frage der Abhängigkeit der D.K. von der Wellenlänge im Hinblick auf den Bau der Dielektrika werden kurz erörtert.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Nernst im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Nernst an dieser Stelle für seine anregende Unterstützung und ständiges Interesse an dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. Günther danke ich für manche liebenswürdigen Ratschläge bei den ersten Arbeiten mit dem Röhrensender.

1) P. Drude, Wied. Ann. 60. S. 500. 1897.

(Eingegangen 9. August 1919.)