9. Dielektrische Untersuchungen und elektrische Drahtwellen; von W. D. Coolidye.

Einleitung.

Im Folgenden ist eine Methode zur Untersuchung kleiner Substanzmengen vermittels elektrischer Drahtwellen beschrieben, welche eine grosse Genauigkeit in der Bestimmung der Dielektricitätconstanten und der elektrischen Absorption erreichen lässt. Diese Methode ist eine Modification des von Drude¹) angewandten Verfahrens, nach welchem die Resonanzlänge eines Drahtsystemes aufgesucht wird, welches einen kleinen mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Condensator enthält. Hier dagegen wird dieser Condensator in das Erregersystem eingeschaltet und die dadurch herbeigeführte Aenderung der Wellenlänge bez. der Dämpfung bestimmt. Dadurch wird die Genauigkeit erheblich gesteigert und es lassen sich auch viel schwächere Absorptionen noch deutlich constatiren.

Experimenteller Theil.

I. Benutzung der Blondlot'schen Wellenerregung.

1. Die Versuchsanordnung.

Die specielle Anordnung des Apparates war folgende (vgl. Fig. 1). Die 2 mm dicken Erregerdrähte E, E des



Fig. 1.

Blondlot'schen Erregers umschlossen einen Kreis von 5 cm Durchmesser. Die Empfängerdrähte waren von Kupfer und

¹⁾ P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. 23. p. 282. 1897; Wied. Ann. 61. p. 466. 1897.

hatten einen Durchmesser von 1 mm und eine gegenseitige Entfernung von 1,9 cm. C war ein kleiner mit Platinelektroden versehener Glaskolben, welcher mit der zu untersuchenden Substanz beschickt wurde. Wo es auf eine genaue Kenntniss der Temperatur ankam, oder wo dieselbe verschieden von der Zimmertemperatur sein sollte, wurde ein Kolben von der Gestalt (Fig. 2) angewandt — der Kolben hing dann in einem Oelbad. Wo dieses aber nicht der Fall war, wurde ein Kolben, wie der in Fig. 3 abgebildete, benutzt. Für kleine Capacität bestanden die Elektroden aus einfachem Platindraht, für



grössere Capacität wurden Platinplatten (p p in den Figuren) an die Drähte (d d) geschweisst. In beiden Fällen lagen die Elektroden zu einander in der aus den Figuren ersichtlichen Weise, sodass durch einfache Biegung der die Elektroden tragenden Drähte die Capacität geändert werden konnte. Als Wellenindicator diente eine Zehnder'sche Röhre¹) R, welche stets 1/4 Wellenlänge hinter der ersten Brücke (vom Erreger aus gerechnet) aufgestellt wurde. Bei meinen ersten Versuchen wurden immer durch Verschiebung einer hinteren Brücke B_2 fünf Resonanzlagen bestimmt, bei denen die Röhre R gut aufleuchtete. Die Distanz zwischen den Resonanzlagen ist die halbe Wellenlänge $1/2 \lambda$ der Erregerschwingung, in Luft gemessen. Vermittels der Methode der kleinsten Quadrate wurde die halbe Wellenlänge $1/2 \lambda$ berechnet. In der Weise war es möglich, $1/2 \lambda$ etwas genauer zu ermitteln, als wenn nur die

¹⁾ L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 82. 1892; die Röhre war hier in vereinfachter Form angewendet, indem die hier überflüssigen Elektroden der Röhre fortgelassen waren.

ersten zwei Knoten beobachtet wurden. Wegen zweier Umstände ist dieser Vortheil aber viel geringer, als man erwarten sollte: erstens ist man beim Beobachten der letzten Knoten nothwendigerweise so weit von der Röhre entfernt. dass das Aufleuchten derselben sich nicht so genau beurtheilen lässt, und zweitens nimmt mit wachsendem Abstand vom Erreger der Unterschied zwischen Knoten- und Bauchstärke¹) ab, dementsprechend wird die Genauigkeit der Beobachtungen kleiner. Zur Erhöhung der Genauigkeit der Einstellungen der Brücke B, achtet man zweckmässig nur auf das Leuchten in dem kleinen Ansatzstück A (Fig. 1) der Zehnder'schen Röhre.²) Es genügt dann vollkommen, wenn man mit der Brücke B, den ersten und den zweiten Knoten bestimmt, deren Lagen sich bei den von mir angewendeten Wellenlängen ($\lambda = 1$ m bis 1.5 m) mit 0.2 mm Genauigkeit messen liessen. Man nähert die Brücke dem Knoten von beiden Seiten desselben und nimmt den Mittelwerth von diesen Einstellungen, bei denen das Ansatzstück A anfängt aufzuleuchten. Durch Aenderung der Entfernung der Ansatzröhre A von den Drähten kann die Entfernung zwischen den zwei Einstellungen beliebig klein gemacht werden. Wenn diese Entfernung gross ist (besonders bei beträchtlicher Dämpfung), so stimmt der Mittelwerth nicht genau mit dem Knoten überein. Der hierdurch gemachte Fehler ist aber gering, wenn man zwei aufeinanderfolgende Knoten beobachtet. 3) Jedenfalls darf die Röhre, wenn nur eine Knotenlage gemessen werden soll, während der Messungen

2) Wird die zweite Brücke in die Nähe einer Knotenlage geschoben, so leuchtet die Zehnder'sche Röhre zunächst nur in dem Haupttheile auf; das Ansatztück A leuchtet erst bei stärkerer Erregung, d. h. bei weiterer Annäherung von B_2 an diesen Knoten. Die dementsprechende Brückenlage lässt sich viel schärfer bestimmen als die Lage, in der eine starke Aenderung in der Intensität des Aufleuchtens der Hauptröhre eintritt. Die zwei Theile der Röhre können als zwei verschiedene Röhren aufgefasst werden; die kleinere wird durch die andere angeregt, und eine Röhre, welche so angeregt wird, ist bekanntlich empfindlicher und functionirt viel regelmässiger, als ohne Nebenerregung.

3) Für absorbirende Substanzen ist dies unbedingt nothwendig.

¹⁾ Unter Knoten- und Bauchstärke ist zu verstehen die Intensität der Schwingungen bei der Röhre, wenn die zweite Brücke auf einem Knoten bez. Bauch der elektrischen Kraft liegt.

nicht mehr verschoben werden. Die erste Brücke B_1 war zur Erde abgeleitet und war gerade oder gebogen, je nachdem weniger oder mehr Energie über die Brücke B_1 herübergehen sollte. Die zweite Brücke B_2 war 1,9 cm lang und war mit einem schweren zugespitzten Metallstück, welches als Zeiger diente und über einer Millimetertheilung spielte, verbunden. Die Wellenlänge ist von der Capacität des Kolbens, d. h. von der Dielektricitätsconstante der ihn erfüllenden Substanz abhängig. Den elektrischen Absorptionsindex derselben findet man aus der zeitlichen Dämpfung der Wellen, welche man aus der Anzahl der hinter B_1 zu beobachtenden Knotenzahl erschliessen kann.

Die quantitativen Verhältnisse sollen später im theoretischen Theile berechnet werden. Zur Ermittelung der Dielektricitätsconstanten im Condensator C ist es am genauesten und bequemsten, wenn man durch Füllung mit verschiedenen Aichflüssigkeiten die Abhängigkeit der Wellenlänge von den Dielektricitätsconstanten ermittelt. Bei den hier zunächst zu beschreibenden Messungen ist jede Substanz mit drei Aichflüssigkeiten verglichen. Als Aichflüssigkeiten wurden Mischungen von Benzol und Aceton benutzt und deren Dielektricitätsconstanten nach den Bestimmungen von Drude (l. c.) angenommen. Deren Fehler wird wohl kleiner als 1 Proc. sein.

2. Controlversuche.

Die Tab. I zeigt die Brauchbarkeit der Methode. In der ersten Columne ε_1 befinden sich die nach der beschriebenen Methode ermittelten Dielektricitätsconstanten. Die zweite Columne ε_2 enthält die für dieselben Präparate vermittels des Drude'schen Apparates gewonnenen Werthe. Dieser Apparat wurde auch benutzt zur Ermittelung der in der dritten Columne ε_3 sich befindlichen Werthe für frischere Präparate. Die vierte Columne ε_4 enthält die von Drude¹) angegebenen Dielektricitätsconstanten. Die beigefügten Zahlen in kleinerer Schrift sind die Beobachtungstemperaturen in Graden Celsius. Die letzten vier Columnen enthalten die gemessenen Dielektricitätsconstanten auf die Temperatur $\vartheta = 15,0^{\circ}$ umgerechnet;

¹⁾ P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. 23. p. 2. 1897.

129

ich benutzte die von Löwe¹) ermittelten Temperaturcoefficienten. Die Beobachtungen für Aethylacetat zeigen, dass in diesem Falle das ältere Präparat eine Aenderung erlitten hatte, aber die Beobachtungen für ein und dasselbe Präparat stimmen gut miteinander überein.

Substanz	ê ₁	ε_2	£3	ê4	ε ₁ ber.	ϵ_2 ber.	ε_3 ber.	ε ₄ ber.
Aethylacetat	6,2816	6,2317	5,8917	5,8520	6,30	6,31	5,92	5,92
Isobutylacetat	5,3116	5,3217	-	5,2719	5,33	õ,35		5,34
Butylacetat	4,9815	5,0120	5,0221	5,0019	4,98	5,08	5,10	5,05
Amylacetat	4,7615			4,7919	4,76			4,83
Phenylacetat	5,2617			5,2919	5,27			5,32
Amylbenzoat	4,9515	5,0217	4,9920	4,9919	4,95	5,03	5,02	5,02
Isobutylbenzoat	5,4314	5,4017		5,4318	5,42	5,42	, 	5,46

Tabelle I.

3. Dielektricitätsconstanten einiger verflüssigter Gase.

Für diese Bestimmungen wurde ein Kolben von der in Fig. 3 abgebildeten Form benutzt. Derselbe wurde aus einer Glasröhre, welche einen äusseren Durchmesser von 7 mm und eine Wandstärke von 2 mm hatte, gefertigt. Der untere Theil des Kolbens hatte einen Durchmesser von 1.5 cm und eine Wandstärke von etwa 2,5 mm. Der Hals wurde sehr lang (25-30 cm) gemacht, und sicherheitshalber liess ich den ganzen Kolben nach dem Blasen in heisser Asche abkühlen. Zum Füllen wurde der Kolben in eine Kältemischung gebracht; das zu untersuchende Gas wurde durch eine dünne Glasröhre in den Kolben geleitet. Nachdem sich eine genügende Flüssigkeitsmenge gesammelt hatte, wurde der Hals des Kolbens zugeschmolzen. Der Kolben wurde jetzt aus der Kältemischung genommen und einige Zeit stehen gelassen. Nachdem er seine Fähigkeit, den Druck auszuhalten, gezeigt hatte, wurde er, wie gewöhnlich, auf die parallelen Drähte gelegt und $1/2 \lambda$ bestimmt. Zur Bestimmung der Temperatur wurde ein Thermometer ganz in der Nähe des Kolbens aufgehängt. Dann wurde der Kolben wieder in die Kältemischung gebracht. Nachdem der Druck sich genügend erniedrigt hatte, wurde das

¹⁾ K. F. Löwe, Wied. Ann. 66. p. 390. 1898. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 69.

obere Ende des Halses abgeschnitten und die Flüssigkeit ausgegossen. Dann konnte der Kolben mit verschiedenen Füllflüssigkeiten geaicht werden. In den folgenden Tabellen II, III und IV beziehen sich die Nummern in der ersten Columne auf diese Füllflüssigkeiten (Benzol—Acetongemische). Die Werthe von $1/2 \lambda$ sind in Centimetern angegeben. Die Tabellen geben auch die Reihenfolge der Messungen.

Schwefeldioxyd. Dasselbe wurde durch Behandlung von Kupfer mit heisser concentrirten Schwefelsäure dargestellt und wurde zum Trocknen durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. Die Absorption wurde nicht gemessen, aber, da die Zehnder'sche Röhre hell aufleuchtete, so war sie sicher nicht bedeutend. In Tab. II wurden die zwei Bestimmungen für SO_2 bei zwei verschiedenen Füllungen des Kolbens gemacht.

Substanz	$\frac{1}{2} \lambda$	Temp.	8
Benzol	49,28	16,0	2,27
Schwefeldioxyd	60,99	15,0	13,75
Benzol	49,44	15.0	2,27
Schwefeldioxyd	61,00	14,0	13,75
7	61,86	16,0	14,5
6	57,25	15,2	10,4
8	65,68	15,0	17,6

Tabelle II.

Ammoniak. Das Gas wurde durch Erwärmung von Ammoniakwasser dargestellt. Zum Trocknen wurde es durch lange Röhren geleitet, die mit Kalihydrat und gebranntem Kalk gefüllt waren. Als Kältemischung diente ein Brei von fester Kohlensäure und Aether. Absorption war leicht zu constatiren; dieses liess sich aber erwarten, da flüssiges Ammoniak eine bedeutend grössere Leitfähigkeit als Wasser zeigt. Die Absorption ist also keine anormale.

Substanz	$^{1}/_{2} \lambda$	Temp.	3
Ammoniak	65,62	14,0	16.2
6	58,72	14,2	10,45
8	67,66	14,3	17,7

Tabelle III.

Chlor. Das Gas wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk gewonnen, und mit ein wenig Wasser gereinigt. Dann wurde es durch ein wenig Kupfersulfatlösung geleitet, um Salzsäure zu entfernen, und endlich mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Es war kein Angreifen der Platinelektroden zu bemerken; das Chlor befand sich allerdings etwa nur eine Stunde im Kolben.¹)

Substanz	1/2 λ	Temp.	3
7	63,49	14,0	14,7
8	67,45	14,2	17,7
6	58,49	14,4	10,45
Chlor	49,50	14,1	1,88
Chlor	49,47	14,3	1,87
Benzol	49,80	14,5	2,27
1	50.52	14.2	2.99

Tabelle IV.

Kohlendioxyd. Ein Kolben wurde mit festem Kohlendioxyd gefüllt und, wie gewöhnlich, zugeschmolzen. Bevor die Messungen fertig waren, platzte der Kolben unter dem grossen Druck. Die Messungen, die ich schon gemacht hatte, zeigten nur, dass die Dielektricitätsconstante bei Zimmertemperatur bedeutend kleiner als die des Benzols, also weniger als 2,2 ist.

Linde²) hat vermittelst der Nernst'schen Methode die Dielektricitätsconstanten von Schwefeldioxyd, Chlor und Kohlendioxyd gemessen, mit Ammoniak ist es ihm wegen Leitfähigkeit nicht gelungen. In Tab. V stelle ich seine Werthe, ε_L , neben die meinigen, ε_G .

Substanz	ε _C	êL
Schwefeldioxyd	13,7514,5	14,823,0
Ammoniak	16,214,0	
Chlor	1,8814,1	1,9314.0
Kohlendioxyd	< 2,214,0	1,5315,0

Tabelle V.

1) Linde giebt an, dass Platin unter diesen Umständen angegriffen wird; vielleicht erklärt sich dies dadurch, dass seine Versuche bedeutend länger dauerten.

2) F. Linde, Wied. Ann. 56. p. 546. 1895.

Für Chlor stimmen die Messungen leidlich überein. Für Schwefeldioxyd ist der Unterschied beträchtlicher; aber von meinen Messungen halte ich gerade die für Schwefeldioxyd für die zuverlässigsten.

Goodwin und Thompson¹) haben in der letzten Zeit die Dielektricitätsconstante von flüssigem Ammoniak bei seinem Siedepunkt, $\vartheta = -34^{\circ}$ C., bestimmt und zwar mit dem Drude'schen Apparat. Sie fanden $\varepsilon = 22$. Vermittelst dieses und des von mir gemessenen Werthes würde sich die Aenderung $\Delta \varepsilon$ von ε mit der Temperatur ergeben zu $\Delta \varepsilon = 0,121$ pro Grad und $\Delta \varepsilon / \varepsilon = 0,54$ Proc. pro Grad in der Nähe von $\vartheta = -34^{\circ}$ C.

Meine Methode erwies sich als eine sehr bequeme zur Untersuchung von verflüssigten Gasen. Wollte man den Einfluss des Druckes studiren, so würde man einen Kolben von der Form Fig. 2 und ein Oelbad benutzen.

4. Temperaturcoefficient des Wassers.

Drude²) findet für Wasser in der Nähe von 17°, $\Delta \varepsilon / \varepsilon = -0.450$ Proc. pro Grad, einen Werth, welcher mit dem von Heerwagen³) nach der elektrostatischen Methode ermittelten Werth ($\Delta \varepsilon / \varepsilon = -0.443$ Proc. pro Grad bei 17°) sehr gut übereinstimmt. Fl. Ratz⁴) findet durch Capacitätsmessungen zwischen 10° und 20° $\Delta \varepsilon / \varepsilon = -0.62$ Proc. pro Grad, und dieser Werth stimmt mit dem von Franke⁵) auf elektrometrischem Wege gefundenen gut überein. Da diese zwei Paare von Beobachtungen stark voneinander abweichen, so schien es wünschenswerth, die Werthe zu controliren.

Es wurde nur die erste Knotenlage bestimmt. Damit keine Verschiebung der ersten Brücke stattfinden konnte, wurde dieselbe an die Drähte festgelöthet. Ein Kolben von der Form der Fig. 2 wurde benutzt. Die Vorrichtung zur Ermittelung

¹⁾ H.M.Goodwinu. M. de K. Thompson, Phys. Review, 8. Nr. 40. Januar 1899.

²⁾ P. Drude, Wied. Ann. 59. p. 49. 1896.

³⁾ F. Heerwagen, l. c. 49. p. 272. 1893.

⁴⁾ Fl. Ratz, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. p. 94. 1896.

⁵⁾ A. Franke, Wied. Ann. 50. p. 169. 1893.

einer beliebigen constanten Temperatur war folgende (vgl. Fig. 4): Ein Becherglas wurde zuerst mit Asbestpapier umwickelt; Neusilberdraht wurde darüber spiralig aufgewunden, dann wurde noch eine Schicht von Asbestpapier und zuletzt dicker Haarfilz umgewickelt. Eine abgesprengte Probir-

röhre R wurde jetzt an eine enge Glasröhre Ggeschmolzen und diese in einem grossen Kork K, welcher unten in das Becherglas genau passte, festgehalten. Das Ganze konnte unter die parallelen Drähte gebracht werden. Paraffinöl wurde in die Probirröhre gethan und Wasser in das Becherglas. Das letztere wurde vermittelst S gerührt. Da die Oberfläche des Wassers sich ca. 1 cm unter den Drähten befand, so übte das Wasser sehr wenig Ein-





fluss auf die Wellenlänge aus. Damit dieses aber ganz ohne Einfluss auf das Endresultat war, wurde die Wasserhöhe sowohl, als die Höhe des Oelbades constant gehalten. Die Neusilberspirale wurde in den Stromkreis eines Accumulators mit Widerstandskasten eingeschaltet. Um eine beliebige Temperatur des Oelbades und des in dasselbe tauchenden Kolbens zu erlangen, wurde Wasser von dieser Temperatur in das Becherglas gethan und die Stromstärke in der Heizungsspirale durch Stöpseln des Widerstandskastens so regulirt, dass der Wärmeverlust gerade ersetzt wurde. In dieser Weise konnte die Temperatur sehr constant gehalten und zwischen weiten Grenzen variirt werden. Für höhere Temperaturen, 50° und mehr, empfiehlt es sich, ein wenig Paraffinöl über die Oberfläche des Wasserbades zu giessen - dieses verhindert das Entweichen von Wasserdampf, welcher sich sonst auf der Oberfläche der parallelen Drähte in kleinen Tropfen verdichtet und so eine geringe Erhöhung der Wellenlänge herbeiführt. Für die Temperatur 3,5° wurde fein zerstossenes Eis in das Becherglas gethan und darüber Eiswasser. Das Eiswasser wurde benutzt damit die Dielektricitätsconstante der oberen Schichten und deshalb der Einfluss derselben auf die Wellenlänge ungefähr constant bleiben sollte. Die Zuführungsdrähte zum Kolben, die sich in dem Paraffinöl befanden, hatten eine gewisse Capacität, und diese hängt von der Dielektricitätsconstante

des Paraffinöls ab. Da diese Capacität aber sehr klein war, so liess sich erwarten, dass die geringe Aenderung der Dielektricitätsconstante des Paraffinöls mit der Temperatur zu vernachlässigen war. Dieses wurde auch direct durch Beobachtungen nachgewiesen. Zur Ermittelung der Temperatur wurde ein mit einem Normalthermometer verglichenes Thermometer, dessen Quecksilbergefäss sehr klein war, zuerst annähernd auf die Temperatur des Oelbades gebracht und dann in der Weise in das Oelbad getaucht, dass das Gefäss des Thermometers sich in derselben Höhe wie der untere Theil des Kolbens befand und zwar in Berührung mit demselben. Die Reihenfolge der Beobachtungen war die in Tab. VI angegebene. Unter der ersten Knotenlage darf man nicht $1/2 \lambda$ verstehen; der Nullpunkt der Scala war nicht unter der ersten Brücke, sondern ca. 9 cm weiter (vom Erreger aus gerechnet), d. h. 1/2 & war ca. 75 cm. Auf eine genaue Kenntniss der halben Wellenlänge kommt es hier nicht an.

Substanz	Temperatur	1. Knotenlage	ε
Wasser	13,6	$66,936 \pm 0,019$	82,9
,,	39,0	$63,692 \pm 0,045$	73,6
"	3,5	$68,289 \pm 0,022$	86,7
"	24,7	$65,464 \pm 0.019$	78,6
"	19,0	$66,211 \pm 0,017$	[80,9]
$CuSO_4$ -Lösung	19,2	66,202	
1	19,9	61,315	66,7
2	19,7	63,543	73,2

Tabelle VI.

Als Aichflüssigkeiten dienten Wasser bei $19,0^{\circ}$ und Flüssigkeiten 1 und 2; die letztgenannten Substanzen waren Gemische von 24,93 bez. 13,92 Proc. Aceton in Wasser. Wasser besitzt eine gewisse Leitfähigkeit, welche sich von $3,5-39,0^{\circ}$ um ca. 90 Proc. ändert. Um sicher zu sein, dass die Resultate nicht durch diese wechselnde Leitfähigkeit beeinflusst wurden, wurde auch eine Kupfersulfatlösung benutzt. Die absolute Leitfähigkeit derselben war $6,05.10^{-14}$, d. h. ca. 6,5 mal so gross als die des Wassers. Nun liess Wasser bei $19,2^{\circ}$ einen Werth von 66,184 für die erste Knotenlage erwarten.

Die Kupfersulfatlösung gab den Werth 66,202, d. h. einen nur um 0,2 mm grösseren Werth. Man kann deshalb wohl sagen, dass eine Störung durch wechselnde Leitfähigkeit des Wassers nicht zu befürchten war.1) Die Zehnder'sche Röhre wurde immer in derselben Lage gehalten; aber in dem Maasse, wie die Wellenlänge sich ändert. ändert sich auch die Lage der Röhre relativ zum Schwingungsbauch. Nun wirkt die Röhre genau so, wie ein kleiner, angehängter Condensator, und, wie von vornherein ersichtlich ist, übt ein solcher am meisten Einfluss auf die Resonanzlagen aus, wenn er auf einem Bauche der elektrischen Kraft liegt. Um zu sehen, ob diese Fehlerquelle zu vernachlässigen war, wurde die erste Knotenlage einmal gemessen, während die Röhre auf dem Schwingungsbauche. und einmal, während sie 5 cm davon entfernt lag. Im ersten Falle lag der erste Knoten bei 66.045, im zweiten bei 66,073. Die Temperatur hatte sich inzwischen nicht geändert. Wie zu erwarten, war die erste Knotenlage im zweiten Falle weiter von der ersten Brücke entfernt als im ersten Falle. Aber der Unterschied war sehr gering, nur 0,3 mm; ausserdem handelt es sich bei den in der Tab. VI angeführten Messungen um eine Verschiebung der Röhre relativ zum Bauche von nur 2 cm, sodass der durch diese Ursache hervorgerufene Fehler nicht zu berücksichtigen ist. Zwischen 3,5 und 24,7" ist der Verlauf der Dielektricitätsconstante (vgl. Curve [Fig. 5]) innerhalb der Beobachtungsfehler vollkommen linear, und $\Delta \varepsilon$ pro Grad = -0.353. Es ist also in der Nähe von 17" $\Delta \varepsilon | \varepsilon = -0.432$ Proc. pro Grad. Dieses stimmt mit dem lleerwagen'schen Werthe, -0,443 und mit dem Drude'schen Werthe, -0,450, gut überein. Für Temperaturen höher als 24.7" fund ich, wie Drude, einen etwas kleineren Temperaturcoefficienten.

5. Genauigkeit der Resultate.

Es soll nun die nach dieser Methode erreichbare Genauigkeit betrachtet werden. Diese Betrachtungen schliessen sich am besten an die letzte Tabelle an, da die Bedingungen hier am besten waren — es sind aber Bedingungen, die bei

¹⁾ Unten wird theoretisch gezeigt, dass Leitfähigkeit überhaupt keinen Einfluss auf die Wellenlänge hat, solange sie gering ist.

allen nicht zu stark absorbirenden Substanzen durchaus realisirbar sind. Man hat nur dafür zu sorgen, dass die Röhre und der Erreger während einer Bestimmung ungestört bleiben und hat einen Kolben von passender Capacität zu wählen. Die Wahl des Kolbens hängt von der Grösse des Erregers ab. Bei dem von mir benutzten Erreger erwies sich als sehr günstig ein Kolben, welcher, mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt, die Capacität¹) $c^2 C = 3,1$ (im absoluten elektro-



statischen Maasssystem) besass. Neben den Knotenlagen in Tab. VI stehen die wahrscheinlichen Fehler derselben. Obgleich die gegebenen Knotenlagen die Mittelwerthe von nur fünf Messungen darstellen, sind doch die wahrscheinlichen Fehler sehr klein — ein Mittelwerth derselben ist 0,024 cm. Der entsprechende Fehler in ε ist (dies ist von Curve I direct abzulesen) 0,066 oder, bei $\varepsilon = 80$, nur 0,082 Proc. Bei Vergleichung einer Substanz mit zwei Aichflüssigkeiten ergiebt sich der wahrscheinliche Fehler in ε (für $\varepsilon = 80$) zu 0,10 Proc. Nach dieser Methode ist es also möglich und zwar mit wenigen, z. B. nur fünf Messungen, die Dielektricitätsconstante mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur 0,1 Proc. relativ²) zu bestimmen.

¹⁾ Die Capacität ist aus der Formel (20), p. 156, leicht zu berechnen.

²⁾ d. h. im Vergleiche zu Aichflüssigkeiten von genau bekannter Dielektricitätsconstante.

Die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen der Knotenlage waren im Durchschnitt 0,053 cm. Daraus ergiebt sich, dass der wahrscheinliche Fehler in ε , falls nur eine Bestimmung der Knotenlage gemacht wird, nur 0,23 Proc. beträgt.

6. Die elektrische Absorption des Wassers.

Wasser zeigt für elektrische Schwingungen kurzer Periode $(\lambda = 10 \text{ cm})$ anormale Absorption.¹) Bis jetzt ist eine anormale Absorption bei längeren Wellen nicht beobachtet worden. Vermittelst der hier angewandten Methode, nach der die Anzahl der beobachtbaren Knoten festgestellt wurde, kann man eine Absorption bei der Wellenlänge $\lambda = 147$ cm constatiren und messen.

Apparat: Um etwas stärkere Schwingungen zu haben, als mit dem Apparate, welcher zur Bestimmung von Dielektricitätsconstanten diente, zu erzeugen waren, wurde der Erreger modificirt. Der Secundärkreis wurde ebenso gross im Durchmesser als der Primärkreis gemacht und lag gerade darunter. Zwischen beide wurden Glimmerblätter geschoben.²) Der Kolben besass die in Fig. 3 angegebene Form. Da die Anzahl der beobachtbaren Knoten festgestellt werden sollte, und da dieselbe erheblich ist, so mussten die Lecher'schen Drähte etwa

20 m lang sein. Da nun das Zimmer viel kürzer war, so mussten die Drähte im Zickzack geführt werden. Zuerst wurde die Leitung in einer einzigen horizontalen Ebene geführt; aber die Symmetriestörung war zu gross; eine



sehr erhebliche Reflexion fand an jeder Biegungsstelle statt, sodass die Anordnung aufgegeben werden musste. Mit gutem Erfolge aber wurde die Leitung wie in Fig. 6 (von der Seite gesehen) geführt. Die zwei parallelen Drähte liegen wie zuvor in derselben horizontalen Ebene, aber nach jeder Biegung

¹⁾ A. D. Cole, Wied. Ann. 57. p. 290. 1896; P. Drude, Wied. Ann. 65. p. 499. 1898.

²⁾ Nähere Beschreibung dieses Erregers vgl. W. D. Coolidge, Wied. Ann. 67. p. 579. 1899.

setzen sie sich in einer tiefer liegenden Ebene fort. Die Drähte wurden durch Hartgummistäbe gehalten. Der Draht wurde zuerst sorgfältig ausgeglüht und durch das Gewicht G straff gehalten. Die Entfernung zwischen einer Hin- und Rückleitung war ca. 12 cm; bei dieser Entfernung war kein Einfluss der Rückleitung auf die Hinleitung zu beobachten. Die Zehnder'sche Röhre befand sich, wie immer, ca. 1/4 Wellenlänge hinter der ersten Brücke.

Die Methode. Wenn in dem überbrückenden Condensator C (Fig. 1 auf p. 125) elektrische Absorption auftritt, so muss sich dies in einer Vergrösserung der zeitlichen Dämpfung der Schwingungen zeigen. P. Drude¹) hat die zeitliche Dämpfung eines Blondlot'schen Erregers in der Weise gemessen, dass er bestimmte, bei welcher Entfernung der zweiten Brücke von der ersten Brücke der Unterschied zwischen Knoten- und Bauchstärke unmerklich würde (unter Knoten- und Bauchstärke sind zu verstehen, wie vorher, die Intensität der Schwingungen bei der Röhre, wenn die zweite Brücke auf einem Knoten bez. Bauch liegt). Mit seinem Erreger war diese Entfernung gleich 30 halben Wellenlängen, oder, in anderen Worten, es waren 30 Knoten zu beobachten. Durch theoretische Betrachtungen rechnete er die entsprechende Dämpfung aus. Meine erste Absicht war, in derselben Weise zu verfahren. Versuche aber lehrten, dass es sehr schwer wäre, bei meiner Versuchsanordnung mit Genauigkeit zu entscheiden, wie viele Knoten zu zählen waren. Anders war es aber, als ich eine kürzere erste Brücke (ihre Länge betrug 5,1 cm) und geringere Intensität der Wellen wählte - die Röhre leuchtete dann nur auf, wenn die zweite Brücke auf einem Knoten lag, und bei einer gewissen Knotenzahl hörte sie ganz auf zu leuchten. Diese Knotenzahl war leicht und genau zu bestimmen. Dass diese Bestimmung leichter zu machen war als die vorher erwähnte, lässt sich ja erwarten, da in einem dunklen Zimmer, wenn man mehrere Meter von einer kleinen Röhre entfernt steht. viel leichter das Aufleuchten der Röhre überhaupt zu constatiren ist, als Unterschiede in der Intensität seines Aufleuchtens

¹⁾ P. Drude, Abhandl. d. K. S. Gesellsch. d. Wissench. 40. p. 95ff. 1896.

festzustellen. In der Weise fand ich, dass, wenn ein Benzolcondensator auf die Drähte wie gewöhnlich gelegt war, 18 Knoten zu beobachten waren. Mit einem Luftcondensator gleicher Capacität liessen sich auch 18 Knoten zählen. Aber der Wasserkolben, dessen Capacität ebenfalls gleich der des Benzolcondensators war, liess nur 13-14 Knoten beobachten. Dieses Verhalten ist an verschiedenen Tagen mit verschiedenen Erregungsstärken stets bestätigt worden, wie folgende Tabelle

Benzol	1	9	19	18	20	19	2	0	14	16	20 + 15 - 16
Wasser	15-	- 16	15	13	13	15	14-	-15	10	12	
Benzol	16	20	19	20	18	21	16	18	18	18,5	B Mittel

Tabelle VII.

lehrt, in der die beobachtbare Knotenzahl angeführt ist. Stets liessen sich also bei Benutzung des Wassercondensators etwa 5 Kuoten weniger beobachten, als bei Benutzung des Benzolcondensators gleicher Capacität. Da alle anderen Bedingungen gleich geblieben waren.¹) so musste also durch die Eigenschaften des Wassers ein Energieverlust hervorgerufen werden. Es handelt sich nun darum, ob die Energieabsorption durch die elektrische Leitfähigkeit des Wassers zu erklären ist, oder ob sie durch anormale Absorption zu Stande kommt. Um dieses zu entscheiden, destillirte ich etwas von dem zuerst gebrauchten gewöhnlichen destillirten Wasser und liess kohlensäurefreie Luft durch dasselbe einige Zeit strömen. Die Leitfähigkeit des so behandelten Wassers war ca. halb so gross als vorher, aber seine Absorption war nicht merklich geringer - es waren immer nur 13-14 Knoten zu beobachten, während mit dem Benzol- oder Luftcondensator 18 Knoten, wie zuvor, zu zählen waren. Die Absorption schien sich daher nicht durch Leitfähigkeit erklären zu lassen. Dieser Schluss lässt sich auch durch theoretische Betrachtungen bestätigen. die weiter unten ausgeführt werden sollen. Es wird dort auch der Absorptionsindex x^2) der anormalen elektrischen Absorption

¹⁾ Die Form der Condensatoren hatte auf das Resultat keinen Eintluss, wie direkt constatirt wurde.

²⁾ \varkappa ist dadurch definirt, dass die elektrische Energie nach Durchlaufen einer Wellenlänge in der Substanz im Verhältniss 1: $e^{4\pi\varkappa}$ geschwächt ist.

des Wassers berechnet werden. Es ist für $\lambda = 147$ cm: $\varkappa = 0,0082$. Wenn man die Leitfähigkeit des Wassers durch zugesetztes Kupfersulfat erhöhte, so nahm die Anzahl der beobachtbaren Knoten natürlich noch weiter ab. Diese Abnahme der Knotenzahl wird unten theoretisch berechnet werden. Die Theorie steht mit der Erfahrung im Einklang.

7. Anormale Absorption einiger Ester.

Die Dielektricitätsconstanten der betreffenden Ester sind von Löwe¹) mit langsamen Schwingungen ($T = 0.67.10^{-3}$) und von P. Drude²) mit schnellen Schwingungen ($T = 25.10^{-10}$) bestimmt worden. Ausserhalb der Fehlergrenze dieser Messungen ist keine anormale Dispersion zu constatiren. Wenn diese wirklich nicht vorhanden wäre, so müsste man den Schluss ziehen, dass auch die anormale Absorption für diese Substanzen gleich Null ist. Dieser Schluss folgt aus der von P. Drude³) abgeleiteten Relation:

(a)
$$\varkappa = \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2}$$
, wo $\operatorname{tg} \Phi = \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{(\varepsilon_{\infty} - \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_0)}$,

wobei ε_{∞} , ε und ε_0 die Dielektricitätsconstanten für die Wellenlängen ∞ , λ und 0 bedeuten, \varkappa den Absorptionsindex. In der That beobachtete P. Drude bei den betreffenden Substanzen keine Absorption, nur bei Amylbenzoat einen sehr geringen Absorptionsindex ($\varkappa = 0.02$).

Die Thatsache aber, dass die letztgenannte Substanz anormale Absorption zeigte, liess erwarten, dass auch die anderen Ester, wenn sie nach einer empfindlicheren Methode untersucht würden, auch anormale Absorption nachweisen lassen würden. Diese Erwartung wurde, wie das Folgende zeigen wird, in einzelnen Fällen erfüllt.⁴)

2) P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 2. 1897.

¹⁾ K. F. Löwe, Wied. Ann. 66. p. 390. 1898.

³⁾ P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 131. 1889.

⁴⁾ In dieser Thatsache liegt kein Widerspruch mit der Gleichung (a), denn die gemessene Absorption ist immer so klein, dass der entsprechende Werth von $\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0$ sich nicht nach den bisher angewandten Methoden zur Ermittelung von Dielektricitätsconstanten constatiren lässt. Für Iso-

Mein Verfahren war das folgende: Der Wassercondensator, mit destillirtem Wasser beschickt, wurde auf die Drähte, wie gewöhnlich, gelegt, und 1/2 λ sorgfältig bestimmt; dann wurde dieser Condensator durch einen anderen, den Messcondensator, ersetzt, welcher mit der zu untersuchenden Substanz beschickt wurde. Die Capacität dieses Messcondensators wurde nun so lange geändert (durch Biegung der Elektroden), bis dass $1/2 \lambda$ denselben Werth hatte, wie beim Gebrauch des Wassercondensators, d. h. bis seine Capacität gleich der des letzteren Die zu beobachtende Knotenzahl k wurde jetzt bestimmt war. und falls dieselbe kleiner war, als beim Gebrauch des Wassercondensators, wurde der Wassercondensator mit Kupfersulfatlösungen von verschiedenen bekannten Leitfähigkeiten beschickt. bis eine Lösung gefunden war, für welche k denselben Werth hatte als für die zu untersuchende Substanz. Die Erregungsstärke kann ziemlich constant gehalten werden, aber, damit keine Täuschung durch eine Aenderung derselben herbeigeführt werden kann, empfiehlt es sich, die verschiedenen Kupfersulfatlösungen immer mit der zu untersuchenden Substanz direkt zu vergleichen. Dann wurde vermittelst der Kohlrausch'schen Methode die Leitfähigkeit der Substanz gemessen, um zu sehen, ob dieselbe Einfluss auf k haben könne.

Die Gesammtcapacitäten des Mess- und Wassercondensators waren gleich; da nun die zwei Kolben von derselben Form und die Capacitäten der ausserhalb der Flüssigkeit liegenden Theile sehr gering waren (für den Wassercondensator waren die Capacitäten der innen und aussen liegenden Theile 3,06 bez. 0,08), so ist anzunehmen, dass die Capacitäten der innerhalb der Flüssigkeit sich befindlichen Theile auch gleich waren. Wenn nun beide Condensatoren die gleiche Knotenzahl k ergeben, so müssen die Absorptionsindices der beiden Füllflüssigkeiten gleich sein. Dieselben setzen sich zusammen aus dem Absorptionsindex z der anormalen elektrischen Absorption und dem Absorptionsindex z', welcher durch die Leitfähigkeit σ nach absolutem elektro-

butylbenzoat z. B., welches von den untersuchten Verbindungen die stärkste Absorption ($\varkappa = 0.028$) zeigt, ergiebt sich aus (a), dass sich bei $\lambda = 70 \text{ cm } \varepsilon$ nur um 0,6 Proc. von ε_{∞} unterscheiden würde.

magnetischen Maasse der Substanz herbeigeführt wird. Es besteht nun bei kleinem \varkappa' die Relation¹):

$$\varkappa' = \frac{\sigma c \lambda}{\varepsilon},$$

wo ε die Dielektricitätsconstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum ist. Bezeichnen wir daher die Zugehörigkeit zu den beiden verschiedenen Flüssigkeiten durch untere Indices 1 und 2, so ist

$$\varkappa_1 + \frac{\sigma_1 c \lambda}{\varepsilon_1} = \varkappa_2 + \frac{\sigma_2 c \lambda}{\varepsilon_2}.$$

Falls, wie es thatsächlich der Fall war, die Leitfähigkeit σ_2 des Esters gleich Null zu setzen ist, so ergiebt sich daher sein Absorptionsindex \varkappa_2 aus dem \varkappa_1 des Wassers und der Leitfähigkeit σ_1 , sowie der Dielektricitätsconstante ($\varepsilon_1 = S1$) der Lösung aus der Formel

$$\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_1 + \sigma_1 \, \frac{c \, \lambda}{\varepsilon_1} \, \cdot \,$$

Es ist aber, wie unten berechnet werden wird: $z_1 = 0,0082$, $\varepsilon_1 = 81$ für Wasser und die Kupfersulfatlösungen zu setzen, daher folgt

$$\varkappa_2 = 0.0082 + \sigma_1 \frac{c \, \kappa}{81}.$$

Mit dieser Formel wurden die Werthe von \varkappa in Tab. VIII berechnet,²) λ betrug 147 cm.

Substanz	× Prä- parat 1	× Prä- parat 2	Substanz	χ Prä- parat 1	z Prä- parat 2
Methylbenzoat	0,017	0,017	Amylacetat	0	
Aethylbenzoat	0,018	0,018	Phenylacetat		0,012
Amylbenzoat	0,023	0,028	Methylformiat		0
Isobutylbenzoat	0,028	0,028	Propylformiat		0,008
Methylacetat	0	-	Isobutylformiat	0,008	<u> </u>
Aethylacetat	0)	Amylformiat	0,009	—
Propylacetat	0	-	Aethylpropionat	0	-
Butylacetat (n)	0		Aethylbutyrat	0	
Isobutylacetat	0	—	Aethylvalerat	0	

Tabelle VIII.

1) P. Drude, Wied. Ann. 61. p. 495. Formel (38). 1897.

2) Im theoretischen Theil wird gezeigt werden, dass der Absorptionsindex einer Substanz aus der beobachtbaren Knotenzahl auch ohne Vergleich mit einer leitenden Lösung bestimmt werden kann.

Die Ester wurden von Kahlbaum bezogen; die Präparate 2 waren ganz frisch, die Präparate 1 nicht. Die ersten Präparate von Methyl-, Aethyl- und Amylbenzoat wurden alle gemessen, bevor die zweiten Präparate vorgenommen wurden, deshalb musste der Kolben aufs neue regulirt werden; dass sowohl dieses, als auch das Aufsuchen von einer Kupfersulfatlösung gleicher Dämpfung keine grossen Schwierigkeiten macht, ist aus der Uebereinstimmung der Werthe für die Präparate 1 und 2 zu ersehen. Die Leitfähigkeit war bei allen Ester, Isobutylformiat ausgeschlossen, zu klein, um berücksichtigt zu werden. Der gemessene Widerstand zwischen den Elektroden des Messcondensators bei Füllung mit Isobutylformiat war fast gleich dem Widerstand zwischen den Elektroden des Wassercondensators bei Füllung mit destillirtem Wasser, und, da die zu beobachtende Knotenzahl dieselbe war, wie für Wasser, so ist anzunehmen, dass die anomale Absorption des Isobutylformiats gleich der des Wassers ist.

II. Benutzung der Lecher'schen Wellenerregung.

1. Die Versuchsanordnung.

In dem Blondlot'schen Erreger ist immer nothwendigerweise sehr viel Selbstinduction im Secundärkreise vorhanden. Dies ist für Messzwecke einerseits günstig, da die Dämpfung dadurch klein gemacht wird; andererseits ist es aber ungünstig, da die Wellenlänge mehr von der Capacität beeinflusst wird, wenn die Selbstinduction möglichst klein ist. Deshalb schien die Lecher'sche Anordnung Vortheile zu bieten. Wegen der gesteigerten Dämpfung wurde aber diese Hoffnung nicht erfüllt; die Genauigkeit war ungefähr dieselbe wie beim Gebrauche des Blondlot'schen Erregers. Die Anordnung war aber bequem und für nicht absorbirende Substanzen sehr zweckmässig; sie wurde deshalb für alle folgenden Messungen benutzt.

Die Drähte LL des Erregers (vgl. Fig. 7) sind knapp in zwei Löcher eines rechteckigen Stückes Hartgummi geschoben und mit Siegellack festgekittet. Wie aus der unteren Zeichnung ersichtlich ist, sind die Drähte in einer Verticalebene nach unten umgebogen, damit die Funkenstrecke F, welche sich zwischen den unteren kugeltragenden Enden befindet, in ein Petroleumbad hineintaucht. Dicht an die Drahtenden schliessen sich die Zuführungsdrähte zum Inductorium an. Bei Sbefindet sich eine Zuleitungsfunkenstrecke. Die Drähte L'L' sind ebenfalls eingekittet; diese Drähte setzen sich als Lecher'sche Paralleldrähte fort. Ihre gegenseitige Distanz beträgt 1,8 cm (vgl. Fig. 7). Die erste Brücke B_1 ist zur Erde abgeleitet. Die zweite Brücke (nicht auf der Zeichnung ersichtlich) ist verschiebbar und wie oben für das Blondlot'sche System mit einem schweren, zugespitzten Metallstücke verbunden,



Fig. 7.

welches über einer Millimetertheilung spielt. Die Drähte LLund L'L' müssen nun leitend verbunden werden mit den Elektroden zweier Condensatoren CC, die mit den zu untersuchenden Substanzen beschickt wurden. Um dieses bequem bewerkstelligen zu können, ragten die Drähte LL und L'L'in vier kleine, in das Ebonitstück von oben gebohrte Löcher hinein, welche mit Quecksilber gefüllt wurden. In diese Quecksilbernäpfchen¹) tauchten die zu den Elektroden der Condensatoren führenden Platindrähte. Als Condensatoren dienten zwei kleine Glaskolben. Zuerst probirte ich Condensatoren der in Fig. 2 angegebenen Form; diese aber erwiesen sich als unbrauchbar, da eine zufällige Biegung ihrer Zuleitungsdrähte

¹⁾ Dieselben waren klein, der Durchmesser der Löcher betrug nur 2 mm.

eine bedeutende Aenderung in der Wellenlänge verursachte. Es mussten daher Condensatoren von der in Fig. 7 angedeuteten Form benutzt werden. Um Verdunstung der zu untersuchenden Substanz und eine dies bedingende Abkühlung derselben zu vermeiden, wurden die Kolben immer gut zugestöpselt. Ein Thermometer, welches unmittelbar in der Nähe des Erregers hing, wurde am Anfange und Ende einer Messungsreihe abgelesen. Für die folgenden Versuche kam es nicht auf eine sehr genaue Kenntniss der Temperatur an. Die Vortheile der Anordnung lassen sich etwa so zusammenfassen:

1. Der Apparat ist sehr leicht zu construiren.

2. Eine Aenderung in der Länge der Hauptfunkenstrecke übt keinen bemerklichen Einfluss auf die Wellenlänge aus.

3. Mit ein und demselben Erreger kann die Wellenlänge zwischen fast beliebigen Grenzen variirt werden durch Verschiebung der Brücke B_1 und Elektrodenbiegung.

4. Da die Primär- und Secundärkreise starr zusammen verbunden sind, so ist durch zufällige, auch unsanfte Berührung keine Aenderung in der Wellenlänge zu befürchten.

5. Wenn die erste Brücke, wie es in meinen Versuchen der Fall. war, in der Nähe des Erregers liegt, so ist die Aichungscurve (Coordinaten ε und $1/2 \lambda$) zwischen weiten Grenzen fast vollkommen geradlinig.

Als Nachtheile müssen erwähnt werden:

1. Die zu untersuchende Substanz wird als Dielektricum bei grosser Erregungsstärke stark beansprucht und kann, wenn sie ein Elektrolyt ist, eine geringe Zersetzung erleiden. Dies war bei verdünnten Kupfersulfatlösungen und sogar bei undestillirtem Wasser zu beobachten.

2. Bei stark absorbirenden Substanzen tritt wegen der Energieabsorption eine bemerkliche Temperaturerhöhung ein.

Man kann die Abhängigkeit der Wellenlänge von der Capacität der Condensatoren, d. h. der Dielektricitätsconstante der Flüssigkeit theoretisch angeben (dies soll unten geschehen). Genauer ermittelt man aber die Dielektricitätsconstante einer Substanz, indem man durch Aichflüssigkeiten diese Abhängigkeit des λ von ε feststellt.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 69.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen, gebe ich in Tab. IX die gewonnenen Werthe von ε für drei Ester und daneben (ε_D) die Drude'schen Zahlen; die in kleiner Schrift beigefügten Zahlen sind die Beobachtungstemperaturen in Graden Celsius. In der letzten Columne (ε_D ber.) sind die Drude'schen Zahlen vermittelst der von Löwe¹) angegebenen Temperaturcoefficienten auf $\vartheta = 14^{\circ}$ umgerechnet.

Substanz	°C	ε _D	\mathfrak{s}_D ber.
Isobutylbenzoat	5,4414	5,4318	5,4714
Amylbenzoat	5,0114	4,9919	5,0214
Methylbenzoat	6,6314	6,6218	6,6614

Tabelle IX.

Jetzt sollen einige Anwendungen der Methode besprochen werden.

2. Dielektricitätsconstante von Mischungen von Aethyläther und Chloroform.

Philip²) hat gefunden, dass Gemische von Aethyläther und Chloroform in jedem Mischungsverhältniss eine grössere Dielektricitätsconstante aufweisen, als jeder ihrer Bestandtheile. Seine Messungen wurden mit langsamen Schwingungen nach der Nernst'schen Methode angestellt. In Tab. X sind meine Messungen für solche Gemische angeführt.

Tab	elle	Х.
Aethyläther	und	Chloroform.

Procentgehalt an Aether	1/2 λ	⁸ 14,0°
100	46,67	4,39
56,26	52,66	5,81
26,37	54,59	6,28
9,94	52,15	5,69
0,0	49,27	5,01

1) K. F. Löwe, Wied. Ann. 66. p. 390. 1898.

2) J. C. Philip, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. p. 29. 1897.

Curve I (Fig. 8) stellt meine Beobachtuugen bei $\vartheta = 14,0^{\circ}$ dar, und Curve II (Fig. 8) die von Philip bei $\vartheta = 18,0^{\circ}$. Wie ein Vergleich lehrt, stimmen die Messungen qualitativ überein — die Dielektricitätsconstante der Gemische ist immer grösser als die der Bestandtheile und beide Curven erreichen ihr Maximum bei ca. 32 Proc. Aether. Es findet beim Mischen

Aethyläther und Chloroform.



der Componenten eine erhebliche Temperaturerhöhung statt. Um diese und das Verhalten der Dielektricitätsconstanten zu erklären, meinte Philip, es finde hier wahrscheinlich eine intramoleculare Reaction statt. Dies erklärt vielleicht auch, warum die zwei Curven in der Mitte, wo der Einfluss der Reaction am stärksten hervortritt, soweit auseinander liegen die Reaction wird vielleicht von der Temperatur und anderen Nebenumständen stark beeinflusst.

3. Untersuchung von Aethyläther.

Aethyläther wird als Aichflüssigkeit vielfach benutzt. Die von verschiedenen Beobachtern angegebenen Werthe aber schwanken. Drude¹) findet bei $18,0^{0}: \varepsilon = 4,36$; Nernst²) bei

¹⁾ P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. (2) 23. p. 308. 1897.

²⁾ W. Nernst, l. c. 14. p. 622. 1894.

18,0°:4,25; Thwing ¹) bei 15,0°:4,27 und Linde²) bei 16,0°:4,40. Ich benutzte wasserfreien Aether, in welchem mehrere Tage Natriumdraht gelegen hatte. Die Resultate von vier verschiedenen Messungsreihen sind in folgender Tabelle enthalten. Es wurden wiederum als Aichflüssigkeiten die Mischungen von Aceton und Benzol benutzt.

1/2 λ	Temperatur	8
41,41	17,6	4,35
41,39	17,8	4,34
41,42	17,8	4,35
41,40	18,0	4,35

Tabelle XI.

Der Mittelwerth $\epsilon = 4,35$ stimmt mit dem Drude'schen Werth $\epsilon = 4,36$ sehr gut überein.

Um zu sehen, ob das Wasser in wasserhaltigem Aether sich ausfrieren lässt, wurde eine dünne Probirröhre mit solchem Aether beschickt und in eine Kältemischung (feste Kohlensäure und Aether) getaucht; der obere Theil wurde nach einiger Zeit sorgfältig abgegossen und beobachtet. Die Dielektricitätsconstante, vorher gemessen, war 4,50, nachher ergab sich 4,51, d. h. innerhalb der Beobachtungsfehler war keine Aenderung wahrzunehmen. Der Zusatz von Natriumdraht zeigte auch durch lebhafte Blasenentwickelung, dass der Aether von Wasser keineswegs befreit worden war.

4. Benzol.

Um zu sehen, ob Benzol im Stande sei, Wasser genug aufzunehmen, um seine Dielektricitätsconstante merklich zu beeinflussen, wurde Benzol mit Wasser durchgeschüttelt und drei Wochen stehen gelassen. Die Dielektricitätsconstante des Benzols hatte sich dadurch nicht geändert, d. h. die Aenderung war weniger als 0,5 Proc. (eine bedeutend höhere Genauigkeit

148

¹⁾ Ch. B. Thwing, l. c. p. 286. 1894.

²⁾ F. Linde, Wied. Ann. 56. p. 559. 1895.

wäre hier erreichbar gewesen, nur wegen der kleinen Dielektricitätsconstante des Benzols hatten die benutzten Kolben eine zu kleine Capacität).

5. Dielektricitätsconstante verschiedener Alkohole in verdünnter Lösung.

Philip¹) hat gefunden, dass die Dielektricitätsconstanten von Mischungen annähernd durch die Formel

$$\frac{\sqrt{\epsilon}-1}{d} \cdot 100 = \frac{\sqrt{\epsilon_1}-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{\sqrt{\epsilon_2}-1}{d_2} (100 - p_1)$$

ausgedrückt werden können. Hier bedeuten ε , ε_1 , ε_2 die Dielektricitätsconstanten der Mischung, der ersten und der zweiten Componenten, d, d_1 , d_2 die Dichten derselben und p_1 die Gewichtsmenge der ersten Componente in 100 Theilen der Mischung. Philip hat die Formel angewandt zur Bestimmung der Dielektricitätsconstante ε_1 einiger Alkohole in verschiedenen Lösungsmitteln. Seine Messungen wurden vermittelst einer Modification der Nernst'schen Methode gemacht, also mit langsamen Schwingungen. Es ergab sich, dass ε_1 bei abnehmender Concentration abnahm und sich einem gewissen Grenzwerth näherte.

Da nun die Alkohole bedeutende Dispersion zeigen, so schien es wünschenswerth, diese Messungen von Philip mit schnellen Schwingungen zu controliren. Dies geschah vermittelst des oben beschriebenen Lecher'schen Systemes mit einer Wellenlänge von ca. 82 cm. Die Dichte der Alkohole und der Lösungsmittel wurde gemessen, die der Mischungen aber aus diesen berechnet. Bei grosser Verdünnung ist dies gestattet. Die Dichte ist auf Wasser bei 19,0° C. bezogen.

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{100}{d} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{p_1}{d_1} + \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{100 - p_1}{d_2}$$

ist ebenfalls von Philip geprüft worden. Diese Formel steht auf sichererem Boden als die andere; trotzdem aber sprachen die von Philip angegebenen Messungen entschieden zu Gunsten der $\sqrt{\varepsilon} - 1/d$ -Formel. Ich habe diese deshalb so wie er benutzt.

¹⁾ J. C. Philip, Zeitschr. f. phys. Chem. 24. p. 18. 1897. Die Formel

Tabelle XII.

ProcAlkohol	Dichte _{19,0°}	\$19.0°	E Alkohol (ber.)
	Bancol + M	athrialkahal	
-	Delizor + M		
5	0,8749	2,930	28,20
4	.0,8758	2,767	26,64
3	0,8766	2,608	24,00
2	0,8775	2,469	21,22
1	0,8784	2,356	19,22
0,5	0,8788	2,306	18,26
0	0,8792	[2,260]	
	Toluol + M	ethylalkohol	,
4,009	0,8663	2,839	29,19
3,004	0,8670	2,690	26,87
2,001	0,8678	2,557	24,34
1,000	0,8685	2,440	21,04
0,500	0,8689	2,390	18,92
0	0,8692	2,347	_
	Benzol + A	ethylalkohol	
6,978	0,8726	2,969	19,13
4,973	0,8745	2,732	18,05
2,977	0,8764	2,508	15,63
1,982	0,8773	2,417	14,85
0,990	0,8783	2,327	12,40
0	0,8792	[2,260]	-
	Toluol + A	ethylalkohol	
5,051	0,8651	2,787	15,22
4,038	0,8659	2,673	13,95
3,025	0,8667	2,577	12,71
2,015	0,8675	2,488	12,09
1,006	0,8684	2,425	11,04
0	0,8692	2,363	-
	Benzol + P	ropylalkohol	
9,783	0,8725	2,999	13,58
7,324	0,8741	2,765	12,50
4,873	0,8758	2,574	11,80
3,895	0,8764	2,503	11,41
1,945	0,8778	2,369	10,37
0,972	0,8785	2,311	9,72
0,485	0,8788	2,285	9,63
0	0,8792	[2,260]	-

ProcAlkohol	Dichte _{19,0}	^و 19,0°	^e Alkohol (ber.)
	Benzol + A	myl alko hol	
23,13	0,8631	3,198	7,097
13,55	0,8697	2,761	6,734
9,98	0,8721	2,641	6,980
7,13	0,8741	2,509	6,538
5,09	0,8756	2,410	5,755
2,54	0,8774	2,343	6,265
0	0,8792	[2,260]	_

Tabelle XII (Fortsetzung).

Die ge	emessenen	Dichten	der	Alkohole	waren,	bei	$\vartheta = 19$	0,0	₽:
--------	-----------	---------	-----	----------	--------	-----	------------------	-----	----

Methylalkohol			0,8015
Aethylalkohol	•		0,7950
Propylalkohol			0,8152
Amylalkohol	•		0,8132

Die Grenzwerthe der berechneten Dielektricitätsconstanten der Alkohole, d. h. die Werthe, die diese erreichen wurden bei der Concentration Null (aus den Curven extrapolirt), gebe ich in Tab. XIII neben den von Philip angegebenen Zahlen. In der ersten Zahlencolumne sind meine Werthe, in der zweiten die von Philip.

Tabelle XIII.

Grenzwerthe der Alkohole					
Methylalkohol in Benzol	17,5	16,0			
Methylalkohol in Toluol	17,0	_			
Aethylalkohol in Benzol	10,5	11,0			
Aethylalkohol in Toluol	10,0				
Propylalkohol in Benzol	9,0	8,5			
Amylalkohol in Benzol	6,0	6,0			

Man gelangt also mit schnellen und langsamen elektrischen Schwingungen zu denselben Grenzwerthen der Dielektricitätsconstante der Alkohole, dieselben sind also frei von elektrischer Dispersion, während die Dielektricitätsconstante concentrirter Lösungen oder der Alkohole selbst sehr starke Dispersion zeigen. Theoretischer Theil.

1. Allgemeine Grundlage.

Es soll zunächst das System der Fig. 9 betrachtet werden, welches aus zwei parallelen Drähten besteht, die durch zwei Capacitäten (C' und C) und eine Metallbrücke (B) miteinander verbunden sind.¹) Wir wollen die Eigenschwingungen des



Systemes berechnen. Es bedeute tdie Zeit, z die Axenrichtung der parallelen Drähte, γ die zeitliche Dämpfung der Schwingungen des Systemes, $\lambda = c T$ die Wellenlänge

dieser Schwingungen (c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum), e die elektrische Ladung pro Längeneinheit des Drahtes, i die Stromstärke in einem Drahte; C, C' die Capacitäten der Condensatoren. Alle Grössen seien nach elektromagnetischem Maasse gemessen. Es besteht dann zunächst die Gleichung:²)

(1)
$$\frac{\partial i}{\partial x} = -\frac{\partial e}{\partial t}.$$

In den Drähten pflanzen sich Wellen nach der positiven und negativen z-Axe fort, wir wollen daher setzen:

(2)
$$\begin{cases} i = A_1 e^{\alpha \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda}\right)} + A_2 e^{\alpha \left(\frac{t}{T} + \frac{z}{\lambda}\right)} \\ i' = A_1' e^{\alpha \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda}\right)} + A_2' e^{\alpha \left(\frac{t}{T} + \frac{z}{\lambda}\right)}, \end{cases}$$

worin $\alpha = -\gamma + 2\pi \sqrt{-1}$ bedeutet, *i* und *i'* die Stromstärke in *a* bez. *a'*, und die *A* complexe Grössen sein können. Die physikalische Bedeutung der Gleichungen (2) ist eigentlich die, dass *i* und *i'* nur gleich den reellen Theilen der hier geschriebenen complexen Grössen sein sollen; da aber alle zu benutzenden Gleichungen linear sind, können wir zur Vereinfachung der Rechnung *i* und *i'* den complexen Grössen zunächst direct gleich setzen.

¹⁾ Die Capacität C' wird nur der Allgemeinheit halber eingeführt. Wird sie unendlich, dann geht das System in das Blondlot'sche System über, und wird C = 0, dann liegt ein Lecher'sches System vor.

²⁾ G. R. Kirchhoff, Pogg. Ann. 100. p. 193, 351; 102. p. 529. 1857; P. Drude, Phys. d. Aethers. p. 376. 1894. Dort enthält die rechte Seite der Gleichung den Factor 1/c, weil e elektrostatisch definirt ist.

An der Stelle z = a tritt eine Stromverzweigung ein, da in den Condensator ein Strom der Stärke *i*" einfliesst. Nennt man die Potentialdifferenz der Condensatorplatten $V_1 - V_2$, und w den galvanischen Widerstand zwischen denselben, falls die den Condensator füllende Substanz Leitfähigkeit hat, so ist

(3)
$$i'' = C \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial t} + \frac{V_1 - V_2}{w};$$

ferner ist nach den Stromverzweigungsgesetzen

Die Potentiale V_1 und V_2 auf den Condensatorplatten sind identisch mit den auf den Drähten stattfindenden Potentialwerthen an der Stelle z = a. Nun ist¹)

(5)
$$V_1 = -V_2 = 2 \operatorname{e} c^2 \log \frac{d}{R}$$
,

falls d die Entfernung zwischen den parallelen Drähten und R ihren Radius bedeutet, es ist daher nach (3) und (5)

(6)
$$i'' = 4 c^2 \log \frac{d}{R} \left(C \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{e}{w} \right) .$$

Für $\partial e/\partial t$ muss man entsprechend (1), sowohl $-\partial i/\partial z$, als auch $-\partial i'/\partial z$ setzen können, sodass nach (4) die bei z = a zu erfüllenden Bedingungen lauten:

(7)
$$\frac{\partial i}{\partial t} - \frac{\partial i'}{\partial t} = -4 c^2 \log \frac{d}{R} \left(C \frac{\partial^2 i}{\partial t \partial x} + \frac{1}{w} \frac{\partial i}{\partial x} \right), \text{ für } z = a.$$

(8)
$$\frac{\partial i}{\partial x} = \frac{\partial i'}{\partial x}, \text{ für } z = a.$$

An der Stelle z = 0 ergiebt eine ähnliche Betrachtung sofort:

(9)
$$\frac{\partial i}{\partial t} = 4 c^2 \log \frac{d}{R} \left(C' \frac{\partial^2 i}{\partial t \partial x} + \frac{1}{w'} \frac{\partial i}{\partial x} \right)$$
 für $z = 0$,

falls w' der galvanische Widerstand zwischen den Elektroden des Condensators C' ist. An der Stelle z = a + a' muss die Ladung e verschwinden, d. h. es ist

(10)
$$\frac{\partial i'}{\partial z} = 0 \text{ für } z = a + a'.$$

1) G. R. Kirchhoff, Pogg. Ann. 100. p. 193. 351; 102. p. 529. 1857; P. Drude, Phys. d. Aethers p. 379. 1894. Nun ist $\partial i/\partial t = \alpha i/T$, setzt man daher

(11)
$$4 c^{2} \log \frac{d}{R} \left(C' + \frac{T}{\alpha w'} \right) = g, \ 4 e^{2} \log \frac{d}{R} \left(C + \frac{T}{\alpha w} \right) = h,$$
$$A'_{1} \cdot e^{-\alpha \frac{a}{\lambda}} = A''_{1}, \ A'_{2} \cdot e^{+\alpha \frac{a}{\lambda}} = A''_{2},$$

so folgt aus (2) und den Bedingungen (7) bis (10):

(12)
$$A_1 \cdot e^{-\alpha \frac{a}{\lambda}} + A_2 \cdot e^{+\alpha \frac{a}{\lambda}} - (A_1'' + A_2'') = h \frac{\alpha}{\lambda} (A_1'' - A_2'').$$

(13)
$$A_1 \cdot e^{-a \frac{1}{\lambda}} - A_2 \cdot e^{-a \frac{1}{\lambda}} = A_1'' - A_2''.$$

(14)
$$A_1 + A_2 = -g \frac{\alpha}{\lambda} (A_1 - A_2)$$

(15)
$$A_1'' \cdot e^{-\frac{a}{\lambda}} - A_2'' \cdot e^{+\frac{a}{\lambda}} = 0.$$

Durch Addition bez. Subtraction, von (12) und (13) ergiebt sich:

$$2 A_1 \cdot e^{-\alpha \frac{\alpha}{\lambda}} = A_1'' \left(2 + h \frac{\alpha}{\lambda}\right) - A_2'' \cdot h \frac{\alpha}{\lambda},$$

$$2 A_2 \cdot e^{+\alpha \frac{\alpha}{\lambda}} = A_1'' \cdot h \frac{\alpha}{\lambda} + A_2'' \left(2 - h \frac{\alpha}{\lambda}\right),$$

oder, da nach (15) $A_1'' = A_2'' \cdot e^{2 \alpha (\alpha' / \lambda)}$ ist:

$$\begin{split} 2 A_1 \cdot e^{-a\frac{a}{\lambda}} &= A_2'' \left\{ e^{2a\frac{a'}{\lambda}} \left(2 + h\frac{a}{\lambda} \right) - h\frac{a}{\lambda} \right\} \\ &= A_2'' \cdot e^{2a\frac{a'}{\lambda}} \left\{ 2 + h\frac{a}{\lambda} \left(1 - e^{-2a\frac{a'}{\lambda}} \right) \right\} \\ 2 A_2 \cdot e^{+a\frac{a}{\lambda}} &= A_2'' \left\{ e^{2a\frac{a'}{\lambda}} \cdot h\frac{a}{\lambda} + 2 - h\frac{a}{\lambda} \right\} \\ &= A_2'' \left\{ 2 - h\frac{a}{\lambda} \left(1 - e^{+2a\frac{a'}{\lambda}} \right) \right\}. \end{split}$$

Durch Division dieser beiden letzten Gleichungen folgt:

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-2\alpha \frac{a}{\lambda}} = e^{2\alpha \frac{a'}{\lambda}} \frac{2+h\frac{\alpha}{\lambda}\left(1-e^{-2\alpha \frac{a'}{\lambda}}\right)}{2-h\frac{\alpha}{\lambda}\left(1-e^{+2\alpha \frac{a'}{\lambda}}\right)}$$
$$= \frac{2 \cdot e^{2\alpha \frac{a'}{\lambda}}+h\frac{\alpha}{\lambda}\left(e^{2\alpha \frac{a'}{\lambda}}-1\right)}{2+h\frac{\alpha}{\lambda}\left(e^{2\alpha \frac{a'}{\lambda}}-1\right)} \cdot$$

Setzt man zur Abkürzung

(16)
$$\frac{e^{2\alpha \frac{a'}{\lambda}} + 1}{e^{2\alpha \frac{a'}{\lambda}} - 1} = \varphi,$$

so lässt sich die letzte Gleichung umformen in

$$\frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-2\alpha \frac{\alpha}{\lambda}} = \frac{\varphi + 1 + h \frac{\alpha}{\lambda}}{\varphi - 1 + h \frac{\alpha}{\lambda}}.$$

Da nun nach (14)

$$A_1: A_2 = -\left(1 - g \frac{\alpha}{\lambda}\right) : \left(1 + g \frac{\alpha}{\lambda}\right),$$

so ergiebt sich, falls man noch die Abkürzung einführt:

(17)
$$\frac{e^{2\alpha \frac{\alpha}{\lambda}} + 1}{e^{2\alpha \frac{\alpha}{\lambda}} - 1} = \chi,$$

zur Berechnung von α/λ die Gleichung

(18)
$$1 + \left(h\frac{\alpha}{\lambda} + \varphi\right)\left(g\frac{\alpha}{\lambda} + \chi\right) + \chi g\frac{\alpha}{\lambda} = 0.$$

Es ist zu berücksichtigen, dass nach Gleichung (11) auch die Grössen g und h die Grösse α enthalten. Im allgemeinsten Falle, d. h. wenn die Widerstände w und w' der Condensatoren C und C' nicht unendlich gross angenommen werden, ist g und h complex; die Gleichung (18) zerfällt dann durch Trennung der reellen und imaginären Bestandtheile in zwei Gleichungen, aus denen sowohl die zeitliche Dämpfung γ als die Wellenlänge λ zu berechnen ist. Wird $w = w' = \infty$ gesetzt, so ist g und h reell. Es ergiebt sich dann aus (18), dass $\gamma = 0$ sein kann, was von vornherein klar ist, wenn wir keinen Energieverlust durch Strahlung oder durch Joule'sche Wärme in den Drähten annehmen. In diesem Falle ist $\alpha = 2\pi \sqrt{-1}$, daher nach (17) und (16), da die Formel besteht:

$$\frac{e^{x \sqrt{1+1}} + 1}{e^{x \sqrt{1-1}} - 1} = -\sqrt{-1} \operatorname{cotg} \frac{1}{2} x:$$
(19) $\chi = -\sqrt{-1} \cdot \operatorname{cotg} \frac{2\pi a}{\lambda}, \quad \varphi = -\sqrt{-1} \cdot \operatorname{cotg} \frac{2\pi a}{\lambda}.$

Betrachten wir specieller den Fall, dass die Drähte bei z = 0 anstatt durch einen Condensator durch eine Metallbrücke leitend verbunden sind, so wirkt diese Brücke so, als ob die Capacität des Condensators C' unendlich gross geworden wäre. Für $g = \infty$ wird dann (18) zu

(20)
$$\frac{2\pi h}{\lambda} = \frac{8\pi c^2 C \log \frac{d}{R}}{\lambda} = \cot g \frac{2\pi a}{\lambda} + \cot g \frac{2\pi a'}{\lambda}$$

 $c^2 C$ ist die elektrostatisch gemessene Capacität des Condensators C; die Gleichung (20) ist von Morton¹) auf anderem Wege abgeleitet. Aus dieser Gleichung ergiebt sich, dass ein Condensator bei vorgeschriebener a + a' am meisten Einfluss auf λ hat, wenn a = a' ist, d. h. wenn er in der Mitte zwischen beiden Brücken angelegt ist.

An einer Brücke selbst, d. h. für a = 0 oder a' = 0, hat das Anlegen eines Condensators natürlich keinen Einfluss auf λ .

2. Verification der Formel für die Wellenlänge.

Der auf p. 125, Fig. 1, beschriebene Apparat entspricht nicht genau der der Formel (20) zu Grunde liegenden Annahme: ein Condensator zwischen zwei Brücken. Diese Formel wird aber auch für die Anordnung der Fig. 1 anzuwenden sein, wenn wir nur die Constante a aus den Versuchen selbst bestimmen, während a' die Entfernung des Condensators C von der Brücke B_1 bedeutet (Fig. 1). Es soll wenigstens geprüft werden, inwieweit diese Ueberlegung richtig ist.

Zuerst wurde a' geändert, C blieb dabei constant. Ohne Cwar $1/2 \lambda = 45,3$ cm, daher ist a + a' = 45,3 zu setzen. Da der wahre Knoten annähernd eine halbe Brückenlänge hinter der Brücke liegt, so muss a' gleich der gemessenen Entfernung zwischen dem Condensator und der Brücke, vermehrt um die halbe Brückenlänge, genommen werden. In Tab. XIV hat a'diese Bedeutung, und es ist a = 45,3 - a'. $1/2 \lambda$ wurde vermittelst Gleichung (20) berechnet, indem der Werth für die

¹⁾ W. B. Morton, Phil. Mag. 43. p. 383. 1897. Er hat die Verhältnisse nur verfolgt für den Fall, dass der Widerstand zwischen den Condensatorplatten unendlich ist.

Capacität C aus den Versuchen selbst entnommen wurde. Da C constant blieb, so war zu schreiben:

$$\lambda \left[\operatorname{cotg} \frac{2 \pi a}{\lambda} + \operatorname{cotg} \frac{2 \pi a'}{\lambda} \right] = K.$$

K wurde für jeden Werth von a' berechnet und der Mittelwerth, 172,2, wurde zur Berechnung von $1/2 \lambda$ benutzt. Alle Grössen sind in Centimetern ausgedrückt.

a'	a	$\frac{1}{2}\lambda$	$1/_2 \lambda$ ber.
3,45	41,85	47,6	47,6
10,05	35,25	60,1	60,0
10,45	34,85	61,1	60,6
11,45	33,85	62,6	62,1
12,05	33,25	63,0	62,9
14,05	31,25	65,1	65,4
16,05	29,25	66,7	67,3
18,05	27,25	68,0	68,6

Tabelle XIV.

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von $1/2 \lambda$ ist sehr befriedigend.

Dann wurde a' constant, und zwar gleich 21,85 cm, gehalten und die Capacität des Condensators geändert. Als Condensator wurde ein Kolben (vgl. Fig. 2) benutzt. Als Füllflüssigkeiten dienten Gemische von Benzol und Aceton, ferner von Aceton und Wasser.¹) Ohne Capacität war $1/2 \lambda = 45,67$ cm und deshalb a = 45,67 - 21,85 = 23,82 cm.

Nun ist $c^2 C$ gleich $k_0 + \varepsilon k$, wo ε die Dielektricitätsconstante der Füllflüssigkeit ist und ka und k zwei Constanten sind, welche nur von den Dimensionen des Kolbens abhängen. Deshalb ist, nach (20)

$$\frac{\lambda}{2} \left[\operatorname{cotg} \frac{2 \pi a}{\lambda} + \operatorname{cotg} \frac{2 \pi a'}{\lambda} \right] = 4 \pi (k_0 + \varepsilon k) \log \frac{d}{R} = \delta_0 + \varepsilon \delta,$$

we $\delta_0 = 4 \pi \log \frac{d}{R} \cdot k_0$ und $\delta = 4 \pi \log \frac{d}{R} \cdot k.$

W

 δ_0 und δ kann man aus zwei beobachteten λ bei zwei verschiedenen ε berechnen. Es ergiebt sich $\delta = 4,08$. Der

157

¹⁾ Ueber Dielektricitätsconstanten und Temperaturcoefficienten solcher Gemische vgl. P. Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 288. 1897.

Unterschied zwischen den einzelnen Bestimmungen und diesem Mittelwerth ist ca. 1 Proc. Der Mittelwerth für δ_0 ist 7,27; auf seine Genauigkeit kommt es nicht so sehr an. Vermittelst dieser Werthe von δ und δ_0 wurde 1/2 λ berechnet. In der Tab. XV beziehen sich die Nummern in der ersten Columne auf die benutzten Aichflüssigkeiten.

Subst.	8	1/2 λ	$\frac{1}{2}\lambda$ ber.	Subst.	3	$^{1/2} \lambda$	$\frac{1}{1_2}$ λ ber.
1	2,27	50,97	50,9	7	17,56	68,41	68,5
2	2,98	52,11	51,8	8	20,97	72,29	71,9
3	3,57	52,81	52,6	9	23,88	74,90	74,7
4	6,98	56,34	56,7	10	26,59	77,26	77,3
5	8,53	58,03	58,5	11	31,77	82,02	81.9
6	10,35	60,47	60,6				

Tabelle XV.

Die Uebereinstimmung ist hier wieder eine recht gute. Andererseits konnte man aus den beobachteten Werthen für $1/2 \lambda$ die entsprechenden Werthe von ε berechnen, aber es ist viel genauer, wenn man die zu untersuchende Substanz mit Substanzen von bekanntem ε direct vergleicht, wie oben geschehen ist.

3. Die Dämpfung der Schwingungen.

Falls die Drähte bei z = 0 durch eine Metallbrücke leitend verbunden sind, ist C' und deshalb g gleich ∞ . Dann wird (18) zu

(21)
$$h\frac{\alpha}{\lambda} + \varphi + \chi = 0.$$

Wenn auf erste Ordnung in γ entwickelt wird, ergiebt sich aus den Gleichungen (16) und (17) (hier ist $i = \sqrt{-1}$ gesetzt)

$$\varphi = -i \cot g \frac{2\pi a'}{\lambda} \left(1 - i \frac{2\gamma \frac{a'}{\lambda}}{\sin \frac{4\pi a'}{\lambda}} \right),$$
$$\chi = -i \cot g \frac{2\pi a}{\lambda} \left(1 - i \frac{2\gamma \frac{a}{\lambda}}{\sin \frac{4\pi a}{\lambda}} \right).$$

Nun ergiebt sich aus Gleichung (11), wenn man die Leitfähigkeit der Füllsubstanz des Condensators C als so klein annimmt, dass man in dem bei h auftretenden Terme $T/\alpha w$ für α den Näherungswerth $\alpha = 2 \pi i$ benutzen kann

$$\frac{\alpha}{\lambda}h = 4c^2 C \log \frac{d}{R} \left(1 - i \frac{\lambda}{2\pi c w C}\right) \cdot \frac{2\pi i}{\lambda} \left(1 + i \frac{\gamma}{2\pi}\right)$$
$$= \frac{8\pi i}{\lambda}c^2 C \log \frac{d}{R} \left(1 + i \frac{\gamma}{2\pi} - i \frac{\lambda}{2\pi c w C}\right).$$

Daher ist nach (21)

(22)
$$\begin{cases} \frac{8\pi}{\lambda} c^2 C \log \frac{d}{R} \left(1 + i \frac{\gamma}{2\pi} - i \frac{\lambda}{2\pi c w C} \right) \\ = \cot g \frac{2\pi a'}{\lambda} \cdot \left(1 - i \frac{2\gamma \frac{a'}{\lambda}}{\sin \frac{4\pi a'}{\lambda}} \right) \\ + \cot g \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot \left(1 - i \frac{2\gamma \frac{a}{\lambda}}{\sin \frac{4\pi a}{\lambda}} \right) \end{cases}$$

Daraus ergiebt sich durch Trennung der Reellen und Imaginaren

(23)
$$\frac{8\pi}{\lambda}c^2C\log\frac{d}{R} = \cot g\frac{2\pi a'}{\lambda} + \cot g\frac{2\pi a}{\lambda}$$
und

(24)
$$\gamma \left[1 + \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{a \frac{\sin 2\pi a'/\lambda}{\sin 2\pi a/\lambda} + a' \frac{\sin 2\pi a/\lambda}{\sin 2\pi a'/\lambda}}{\sin 2\pi \frac{a+a'}{\lambda}} \right] = \frac{T}{wC} \cdot$$

Nun ist¹)

$$Cw = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma c^2}$$

(falls man k_0 in der Gleichung $C = k_0 + k \varepsilon$ vernachlässigt, was annähernd gestattet ist, da k_0 stets klein gegen $k \varepsilon$ war), daher ergiebt sich zur Berechnung der zeitlichen Dämpfung aus der Leitfähigkeit im Condensator

(25)
$$\gamma \left[1 + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{a \frac{\sin 2\pi a'/\lambda}{\sin 2\pi a/\lambda} + a' \frac{\sin 2\pi a/\lambda}{\sin 2\pi a'/\lambda}}{\sin 2\pi \frac{a+a'}{\lambda}} \right] = 4\pi\lambda \frac{c\sigma}{\varepsilon} \cdot$$

Die rechte Seite dieser Gleichung hängt nicht von der absoluten Grösse der Capacität C des Condensators ab, ihr

1) P. Drude, Wied. Ann. 61. p. 488. 1897. Formel (24).

Einfluss ist aber in der linken Seite der Gleichung enthalten, da nach (23) eine Relation zwischen a, a' und C besteht.

Will man den Zusammenhang zwischen der zeitlichen Dämpfung γ und dem Absorptionsindex \varkappa der Condensatorflüssigkeit feststellen, so ist zu berücksichtigen, dass bei kleinem \varkappa^{1}) die Beziehung besteht

$$\kappa = \frac{\sigma c \lambda}{\epsilon}$$
.

Es ist daher

(26)
$$\gamma \left[1 + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{a \frac{\sin 2\pi a'/\lambda}{\sin 2\pi a/\lambda} + a' \frac{\sin 2\pi a/\lambda}{\sin 2\pi a'/\lambda}}{\sin 2\pi \frac{a+a'}{\lambda}} \right] = 4\pi \varkappa.$$

Diese Beziehung gilt auch, wenn die elektrische Absorption der Condensatorflüssigkeit nicht durch Leitfähigkeit herbeigeführt ist, sondern falls sie anormale elektrische Absorption ist.

Wenn schon ohne angehängten Condensator eine zeitliche Dämpfung der elektrischen Wellen vorhanden ist, so wird durch den Condensator dieselbe vergrössert, falls im Condensator elektrische Energie absorbirt wird. Falls alle in Betracht kommenden Dämpfungen nicht sehr gross sind, so wird der Zuwachs γ der durch den Condensator herbeigeführten zeitlichen Dämpfung immer noch durch die Formeln (25) bez. (26) zu berechnen sein.

Die zeitliche Dämpfung γ , welche mit dem Benzolcondensator im System vorhanden ist, wurde bei der Blondlot'schen Wellenerregung auf dem von Drude beschriebenen Wege²) etwa zu 0,15 bestimmt. Auf die absolute Grösse dieser Zahl kommt es übrigens nicht genau an, da es sich im Folgenden nur um *Aenderungen* von γ handelt.

Wenn nun die Stärke der Wellenerregung in der Weise regulirt wurde, dass eine bestimmte Knotenzahl k mit dem Benzolcondensator zu beobachten war, während mit dem Messcondensator eine kleinere Zahl k' zu beobachten war, so habe

¹⁾ P. Drude, l. c. p. 495.

²⁾ P. Drude, Abhandl. d. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 23. p. 95. 1896. Ich habe dabei Rücksicht genommen auf die verschiedene Länge der Brücken B_1 und B_2 .

ich zunächst mit dem Werthe $\gamma = 0,15$ die Stärke des k-ten Knotens auf dem von P. Drude (l. c.) angegebenen Wege berechnet und dann γ in der Weise abgeändert zu γ' , dass die Stärke des k'-ten Knotens gleich war dem vorhin berechneten Werthe des k-ten Knotens. Es ist dabei die Intensität der Wellen an der Erregungsstelle (nicht an der ersten Brücke) als constant angenommen. Die so zu berechnende Differenz $\gamma' - \gamma$ ist die Dämpfungszunahme $d\gamma$, für welche die Formeln (25) und (26) gelten.

4. Die anormale Absorption des Wassers.

Wenn mit dem Benzolcondensator die Knotenzahl k = 18 zu beobachten war, so betrug diese Knotenzahl mit dem Wassercondensator k'=13 (vgl. oben p. 139). Daraus berechnet sich, falls $\gamma = 0,150$ gesetzt wird, $\gamma' = 0,191$, d. h. $d\gamma = 0,041$. Nun war $\lambda = 147$ cm, a = 18,2 cm, und a' (aus der beobachteten Wellenlänge ohne Condensator berechnet) = 19,7 cm. Daher wird der Factor von γ in den Formeln (25) und (26) gleich 2,62. Die elektrische Absorption der Wellen rührt zum Theil von der Leitfähigkeit (σ betrug 0,93.10⁻¹⁴), zum Theil von anormaler Absorption. Nennen wir letzteren Absorptionsindex \varkappa , so ist nach (25) bez. (26)

$$d\gamma \left[1 + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{a \frac{\sin 2\pi a' \lambda}{\sin 2\pi a/\lambda} + a' \frac{\sin 2\pi a/\lambda}{\sin 2\pi a'/\lambda}}{\sin 2\pi \frac{a + a'}{\lambda}}\right] = 4\pi \left(\varkappa + \frac{c \sigma \lambda}{\varepsilon}\right),$$

oder

$$0,041 \cdot 2,62 = 4 \pi \varkappa + \frac{4 \pi}{81} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0,93 \cdot 10^{-14} \cdot 147,$$

d. h.

$$\varkappa = 0,0082.$$

Es ist interessant, zu untersuchen, für welche Schwingungsperiode eine maximale Absorption bei Wasser zu erwarten ist. Im Falle dass nur auf eine absorbirende Molekülgattung im Wasser Rücksicht zu nehmen ist, hätte man die folgenden beiden Gleichungen¹):

¹⁾ P. Drude, Wied. Ann. 64. p. 131. 1898.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 69.

W. D. Coolidge.

(27)
$$\varepsilon = n^2 (1 - \varkappa^2) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{T}{a'}\right)^2};$$

(28)
$$2 n^2 \varkappa = \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{T}{a'}\right)^2} \frac{T}{a'},$$

worin bedeuten: *n* der Brechungsexponent, ε_{α} die Dielektricitätsconstante für grosse *T*, ε_0 das Quadrat des optischen Brechungsindex, ε die Dielektricitätsconstante bei der Periode *T*, und α' eine Constante, die von der Dämpfung der Molecül-Eigenschwingungen abhängt; \varkappa ist ein Maximum bei der Periode

(29)
$$T = a' \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}}}.$$

Aus (27) und (28) folgt, falls \varkappa^2 gegen 1 vernachlässigt wird

(30)
$$a' = \frac{2 T \epsilon_{\infty} \varkappa}{\epsilon_{\infty} - \epsilon_{0}} = \frac{2 \lambda \epsilon_{\infty} \varkappa}{c(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{0})}.$$

Aus (30) berechnet sich nun mit Hülfe von $\varepsilon_0 = 1.8$, $\varepsilon_{\infty} = 81$, $\varkappa = 0,0082$ und $\lambda = 147$ cm der Werth von a' zu a' $= 0.82 \cdot 10^{-10}$. Hieraus ergiebt sich nach (29) die maximale Absorption bei $T = 12,1 \cdot 10^{-12}$, d. h. $\lambda = 3,6$ mm. Dort würde $\varkappa = 0.74$ sein.

Für $T = 3,33.10^{-10}$ ($\lambda = 10$ cm) ergiebt sich aus (27) und (30) $\varepsilon = 76,5$, $\varkappa = 0,12$. In der That hat Drude¹) bei Wellen dieser Periode eine sehr merkbare Absorption gefunden.

Für $T = 0.67 \cdot 10^{-10} (\lambda = 2 \text{ cm})$ würde sich aus (27) und (28) ergeben²): $\varepsilon = 33.5$, $\varkappa = 0.46$, also ein sehr grosser Werth von \varkappa schon bei einer Periode, welche vermittels eines Righi'-schen Erregers leicht zu realisiren ist.

5. Die Absorption von Salzlösungen.

Um zu zeigen, dass die gegebene Theorie sich der Erfahrung gut anschliesst, habe ich für wässerige Kupfersulfatlösungen verschiedener Leitfähigkeit die Anzahl k der be-

162

¹⁾ P. Drude, Wied. Ann. 65. p. 499. 1898.

²⁾ Dabei ist \times streng berechnet, d. h. ohne Vernachlässigung von \times^2 gegen 1.

obachtbaren Knoten auf dem oben genannten Wege berechnet und beobachtet. Die Dämpfungszunahme gegenüber der Dämpfung beim reinen Wasser ergiebt sich nach Formel (25), allerdings nur für mässige Leitfähigkeiten, d. h. falls γ noch klein bleibt.

Substanz		o (absolute) bei 17º	<i>w'</i> bei 17° γ ber.		k beob.	k ber.
Benzol		0,0	<i>∞</i>	0,150	18	[18]
Wasser		0,93.10-14	229,0 . 1012	0,191	13	[13]
	11	16,6 .10-14	12,77.1012	0,232	9	9
CuSO4•	2	34,9 . 10-14	6,09 . 10 ¹²	0,280	6	6
Lösungen	3	58,8 . 10-14	3,62.1012	0,341	4	4
-	4.	296,0 . 10-14	0,72.1012	0,954	0	0

Tabelle XVI.

Um zu illustriren, in welcher Weise die Tabelle berechnet wurde, soll ein Beispiel herausgegriffen werden. Es wurde die Dämpfung der Schwingungen ohne absorbirenden Condensator zu $\gamma = 0.15$ angenommen (vgl. oben p. 160). Dann berechnet sich auf dem oben (p. 160) genannten Wege die Stärke des 18. Knotens zu 1,841, falls die ausgesandte Amplitude des Erregers gleich 1 gesetzt wird, während der 19. Knoten sich zu 1,830 ergiebt. Für die Stärke 1,841 sprach also die Zehnder'sche Röhre noch an, für die Stärke 1,830 nicht mehr, da 18 Knoten bei $w' = \infty$ (Benzol) zu beobachten waren. Für CuSO,-Lösung Nr. 3 berechnet sich nach (25) die Dämpfungszunahme gegenüber reinem Wasser zu 0.152; da letzteres aber schon die Dämpfungszunahme 0,039 gegenüber Benzol zeigte (vgl. oben p. 161), so ist für Lösung Nr. 3 $\gamma = 0.341$ zu setzen. Die Stärke des 4. Knotens berechnet sich damit zu 1,977, während die Stärke des 5. Knotens zu 1,820 folgt. Da nun 1,841 und 1,830 die Grenzen für das Ansprechen der Vacuumröhre sind, so musste der 4. Knoten noch beobachtbar sein, der 5. dagegen nicht mehr.

Die Tab. XVI zeigt eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Auf die Lösung Nr. 4 ist übrigens nicht viel Gewicht zu legen, da ihre Leitfähigkeit schon zu gross ist, als dass die Formel (25) noch gültig sein konnte.

6. Die anormale Absorption der Ester.

Die anormale Absorption einiger Ester ist oben, p. 142, aus dem Vergleiche mit CuSO₄. Lösungen bestimmt worden. Allein aus der Abnahme der beobachtbaren Knotenzahl ohne Zuhülfenahme von Vergleichssubstanzen kann man aber auch die Dämpfungszunahme ermitteln und dann aus ihr mit Hülfe der Formel (26) den Index z der anormalen elektrischen Absorption. Es ergab sich z. B. für Propylformiat k = 13 und für Benzol k = 18. Hieraus berechnet sich (vgl. oben p. 160) die Zunahme $d\gamma$ der zeitlichen Dämpfung zu 0,041. Es betrug $\lambda = 147$ cm, a = 18.2 cm, a' (berechnet aus der beobachteten Wellenlänge ohne Condensator nach der Formel [20]) Dann wird der Factor von $d\gamma$ in Formel (26) = 19.7 cm. Daraus berechnet sich z zu 0,008, während gleich 2,62. durch Vergleich mit wässrigen Lösungen (vgl. oben p. 142) sich x = 0.008 ergeben hatte. Die Uebereinstimmung ist zufälligerweise vollkommen. Mehr Beispiele kann ich leider nicht geben, da ich bei den anderen Estern nur auf die Vergleichsmethode mit leitenden Lösungen hingearbeitet hatte und die Differenz der beobachtbaren Knotenzahl gegen Benzol nicht bestimmt Die Beobachtungen nach dieser Methode sind natürlich habe. schneller zu erledigen als beim Vergleiche mit den wässerigen Lösungen. Aber die Methode des directen Vergleiches mit leitenden wässerigen Lösungen ist genauer, weil man bei dieser Methode nicht nur auf gleiche Anzahl der beobachtbaren Knoten achtet, sondern, falls man möglichst genau arbeiten will, auch auf gleiche Stärke des zuletzt beobachtbaren Knotens. Es ist allerdings durch Benutzung der abgeleiteten theoretischen Resultate nicht nothwendig, dass die Capacitäten des mit der Lösung und des mit der zu messenden Substanz gefüllten Condensators gleich sind, es genügt schon, wenn nur die Stärke des letzten beobachtbaren Knotens in beiden Fällen gleich ist. Das letztgenannte Verfahren bietet experimentelle Einfachheit, führt dafür aber rechnerische Unbequemlichkeiten mit_sich.

Schluss.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Vermittelst der im ersten Theile beschriebenen Anordnung ist die Dielektricitätsconstante von nicht zu stark absorbirenden Substanzen mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,1 Proc. relativ zu messen. Falls der Fehler 0,23 Proc. sein darf, genügt es schon, wenn man für die zu untersuchende Substanz und zwei Aichflüssigkeiten eine Bestimmung von einer einzigen Knotenlage macht.

2. Die im zweiten Theile beschriebene Anordnung ist für absorbirende Substanzen nicht zu empfehlen, wohl aber für nichtabsorbirende, besonders dann, falls die letzteren mit Schwingungen sehr verschiedener Wellenlänge untersucht werden sollen. Die erreichbare Genauigkeit ist ungefähr dieselbe, wie bei der ersten Methode.

3. Die Dielektricitätsconstanten von einigen verflüssigten Gasen sind bei Zimmertemperatur bestimmt worden.

4. Der Temperaturcoefficient der Dielektricitätsconstante des Wassers ergab sich zu -0,432 Proc. pro Grad, bei 17,0°. Diese Zahl stimmt mit den von Heerwagen und Drude gefundenen Werthen gut überein.

5. Wasser zeigt anormale Absorption. Bei $\lambda = 147$ cm ist der Absorptionsindex $\varkappa = 0,0082$. Daraus lässt sich die Wellenlänge, für welche \varkappa einen maximalen Werth annehmen würde, zu $\lambda = 3,6$ mm annähernd taxiren.

6. Die Indices der anormalen elektrischen Absorption von einigen Fettsäure- und Benzoësäureestern sind bestimmt worden.

7. Die Dielektricitätsconstante der Alkohole in verdünnter Lösung nehmen mit der Verdünnung ab und nähern sich einem Grenzwerthe. Für die untersuchten Alkohole stimmen die ermittelten Grenzwerthe mit den von Philip vermittelst langsamer Schwingungen gefundenen Werthen gut überein; die Grenzwerthe sind also frei von elektrischer Dispersion im Gegensatze zu den concentrirten alkoholischen Lösungen.

8. Die für den Blondlot'schen Erreger gegebene Theorie schliesst sich sowohl hinsichtlich der Wellenlängen als der zeitlichen Dämpfungsconstanten der Erfahrung gut an. Daher kann man aus der Anzahl der beobachtbaren Knoten den elektrischen Absorptionsindex berechnen.

9. Bei beiden der oben erwähnten Methoden zur Bestimmung der Dielektricitätsconstante wird die zu untersuchende Substanz dielektrisch stärker beansprucht als nach den Drude'schen Methoden, wo die Substanz sich hinter der ersten Brücke befindet. Ob diese stärkere Beanspruchung für die in Frage kommende Substanz nachtheilig ist, lässt sich durch Controlirung mit anderen Methoden entscheiden.

Die vorliegenden Untersuchungen sind auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Drude im Physikalischen Institute der Universität Leipzig angestellt worden, und der Verfasser kann es nicht unterlassen, zum Schluss sowohl Hrn. Prof. Dr. Drude für die Anregung zu dieser Arbeit und für die vielfachen fördernden Rathschläge während der Untersuchungen als auch dem kürzlich verstorbenen, ehemaligen Director des Physikalischen Instituts, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. G. Wiedemann, für das Interesse, mit dem er den Fortgang der Arbeit verfolgte, seinen herzlichsten Dank abzustatten.

(Eingegangen 19. August 1899.)