Über Dielektrizitätskonstante, Widerstand und Phasenwinkel des Eises

Autor(en): **Wintsch, H.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **5 (1932)**

Heft II

PDF erstellt am: **15.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110162

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Über Dielektrizitätskonstante, Widerstand und Phasenwinkel des Eises

von H. Wintsch.

(24. III. 32.)

A. Theoretische Übersicht.[1])

Eine *nichtpolare* Molekel wird in einem elektrischen Feld infolge der Verschiebbarkeit der positiven gegenüber den negativen Ladungen deformiert; sie erhält ein *induziertes* elektrisches Moment, das mit der Polarisation $\mathfrak{P}$ des Mittels (Moment pro Volumeneinheit) und also auch seiner Dielektrizitätskonstanten ε zusammenhängt. Ist die Molekel *polar*, besitzt also ein permanentes elektrisches Moment μ, so wird sie ausserdem versuchen, sich im äusseren elektrischen Felde mit ihrer Dipolachse parallel der Feldrichtung zu stellen. Der Übersichlichtkeit wegen wollen wir uns diese Verhältnisse zunächst näher am Falle eines Gases ansehen, um dann zu den festen Körpern überzugehen.

I. Die Molekeln eines *Gases* werden an dieser Orientierung durch die Wärmebewegung gehindert. Es stellt sich ein temperaturabhängiger Gleichgewichtszustand ein, der sich nach aussen hin in einem *mittleren* Moment der Molekel äussert. Dieses mittlere Moment trägt seinerseits wiederum zur Polarisation bzw. zur Dielektrizitätskonstanten des Mittels bei. Es wird daher möglich sein, aus dem dielektrischen Verhalten eines Gases einen Rückschluss auf das permanente elektrische Moment der Molekel zu ziehen. Interessiert man sich nämlich für die nach Gleichung (1) definierte *Molekularpolarisation* P

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\varrho} \tag{1}$$

(M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte des Mittels), so findet man

$$P = \frac{4\pi}{3} N (\alpha + \beta) . \tag{2}$$

[1]) S. auch P. Debye, Phys. Zeitschr. 11, 97, 1912; Polare Molekeln, Hirzel, Leipzig 1929.

(N = Loschmidtsche Zahl), α bedeutet dabei die temperaturunabhängige Deformierbarkeit der Molekel und β ist nach Gleichung (3):

$$\beta = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} \tag{3}$$

(k = Boltzmann'sche Konstante, T = absolute Temperatur). Damit ergibt sich die Möglichkeit aus dem Temperaturverlauf der Molekularpolarisation das permanente Moment μ zu bestimmen.[1])

Formel (3) gilt sowohl für ein statisches elektrisches Feld, als auch für ein Wechselfeld; wird die Frequenz des Wechselfeldes aber zu weitgehend gesteigert, so vermögen die Molekeln infolge ihrer Trägheit nicht mehr dem äussern Feld zu folgen. Das mittlere Moment wird daher abnehmen, um schliesslich bei noch höherer Frequenz zu verschwinden. Der damit verbundene Abfall der Molekularpolarisation und Dielektrizitätskonstanten liegt bei Frequenzen, die dem fernen Ultrarot entsprechen. Es wäre daher denkbar, das elektrische Moment einer Molekel so zu bestimmen, dass man zunächst die Dielektrizitätskonstante mit einem Wechselfeld von relativ kleiner Frequenz misst und hierauf zu einer sehr hohen, dem sichtbaren Licht entsprechenden Frequenz übergeht. Die Differenz beider gefundenen Werte von P ergäbe dann den Orientierungsanteil und mit (3) das elektrische Moment der Molekel. Da aber Molekeln, und in ausgesprochenem Masse gerade polare Molekeln, ultrarote Eigenschwingung zeigen, stossen wir beim vorgeschlagenen Verfahren auf erhebliche Schwierigkeiten.

Befinden wir uns nicht in der Nähe einer Eigenfrequenz, so können wir bekanntlich die Dielektrizitätskonstante durch das Quadrat des gewöhnlichen Brechungsindex n ersetzen; die Definitionsformel für die Molekularpolarisation geht über in

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\varrho}\,; \tag{5}$$

den auf diese Weise geschriebenen Ausdruck für P nennen wir die *Molekularrefraktion.* Da der Brechungsindex mit fallender Frequenz des Lichtes normalerweise abnimmt, zeigt auch die Molekularrefraktion dasselbe Verhalten. Die Erscheinung, die wir als normale Dispersion bezeichnen, führen wir zurück auf das Bestehen von Eigenschwingungen.

Indem wir den Verlauf der Molekularpolarisation z. B. mit Hilfe einer der üblichen Dispersionsformeln auf die Frequenz

[1]) z. B. R. Sänger, Phys. Zeitschr. **31**, 306, 1930.

0 extrapolieren, können wir den gefundenen extrapolierten Wert ansprechen als den der Deformierbarkeit der Molekel zukommenden Anteil der statischen Molekularpolarisation. Diesen in Abzug gebracht vom Gesamtwert der statischen Molekularpolarisation (immer gemessen mit einer Frequenz, die so niedrig, dass quasi statische Verhältnisse vorliegen, d. h. mit Radiofrequenzen) ergibt den Orientierungsanteil und damit das Moment der Molekel. Nun besitzen aber, wie oben schon erwähnt, insbesondere polare Molekeln ultrarote Eigenschwingungen. Diese Eigenschwingungen haben aber nicht nur ihren Einfluss auf den normalen Verlauf der Dispersion im sichtbaren Gebiet, sondern bewirken zudem, dass der von uns berechnete extrapolierte Wert der Molekularrefraktion zu klein ausfällt, indem beim Übergang zur Frequenz 0 Gebiete anormaler Dispersion übersprungen werden. Immerhin vermag das geschilderte Verfahren, besonders wenn in der Extrapolation der Ultrarotbeitrag auf irgend eine Weise abgeschätzt werden kann, noch verhältnismässig genaue Werte zu geben.

II. Bei *festen Körpern* liegen die Atome in den Gitterpunkten verankert; daher ist in den meisten Fällen eine Drehbarkeit der Moleküle und damit eine Orientierungspolarisation ausgeschlossen.

Tabelle 1.

ε	ν	t	
78,8	0	-23^0	E. Bouty, C. R. **114**, 533, 1892.
93,9	40—80	-2^0	P. Thomas, Phys. Rev. **31**, 278, 1910
78	ca. 100	0^0	J. Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. London **61**, 2, 316, 1897.
3,36	ca. 10^6	-2^0	C. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chemie **14**, 286, 1897.
2,85	ca. 10^6	-5^0	
3,2	$5{,}10^6$	-38^0-0^0	Harms, bei R. Abegg, Ann. **65**, 229, 1898.
1,455	ca. $8{,}6 \cdot 10^6$	0^0	F. Beaulard,, C. R. **144**, 904, 1907.
2,04	ca. 10^7	0^0	A. Perot, C. R. **119**, 101, 1894.
2	ca. 10^7	0^0	J. Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. London **61**, 2, 316, 1897.
2	10^7-10^8	0^0	R. Blondlot, C. R. **119**, 595, 1894.
2	Drudemethode	-2^0	U. Behn u. F. Kiebitz, Boltzmannfestschrift 610, 1904.

Nun weichen aber bei einer Reihe von Kristallen — und zwar gerade bei solchen, die im flüssigen bzw. gelösten Zustand die charakteristischen polaren Eigenschaften aufweisen — die Dielek-

trizitätskonstante und das Quadrat des Brechungsindex für gewöhnliches Licht beträchtlich voneinander ab. Als Beispiel dafür führen wir festes Wasser, d. h. Eis, an, dessen Dielektrizitätskonstante ca. 80 und dessen Brechungsindex ungefähr 2 beträgt. Noch auffallender wird die Erscheinung, wenn wir die verschiedenen Messungen der Dielektrizitätskonstanten verfolgen und dabei unser Augenmerk auf die bei den Messungen verwendeten Frequenzen richten.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Messungen scheinen auf eine anormale Dispersion der Dielektrizitätskonstanten hinzuweisen; dieses anormale Gebiet liegt jetzt allerdings bei sehr tiefen Frequenzen, entsprechend Wellenlängen von einigen km. Als 1924 Errera[1]) und etwas später auch Granier[2]) die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz untersuchten — ersterer auch bei verschiedener Temperatur — schien das Auftreten einer anormalen Dispersion der Dielektrizitätskonstanten von festen Körpern experimentell eindeutig festgestellt. Damit war aber auf einen Weg hingewiesen, um auch bei festen Körpern, die sich weder im gelösten noch im dampfförmigen Zustand untersuchen lassen, möglicherweise entscheiden zu können, ob die elementaren Bausteine polarer oder nichtpolarer Natur sind. Diese beobachtete Dispersion von ε muss von einer Absorption begleitet sein, und in der Tat hat auch Granier durch Widerstandsmessungen an Eis dieselbe nachweisen können.

Um den Unterschied[3]) zwischen dem Quadrate des Brechungsindex und der statischen Dielektrizitätskonstanten fester Körper zu erklären, nimmt Debye[4]) an, dass auch die Molekeln von festen Körpern ihre Individualität und Drehbarkeit behalten; es gelingt ihm auf diese Weise eine Formel für die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten und der sie begleitenden Absorption herzuleiten, die schon recht gut die experimentellen Befunde wieder zu geben vermag. In der Ableitung der Formel setzt Debye voraus, dass die in den Schnittpunkten eines räumlichen Gitters sitzenden Molekeln mit ihren Momenten nur in zwei Richtungen zeigen, nämlich in Richtung des äussern Feldes und entgegengesetzt dazu, lässt es aber zu, dass die Molekeln von einer Lage in die andere umkippen können. Dieses Umkippen ist selbstverständlich durch ein äusseres Feld beeinflussbar. Auch dann, wenn wir ein Umklappen nur den an der Oberfläche einer amikro-

[1]) J. Errera, Journ. d. phys. [6] **5**, 304, 1924.
[2]) J. Granier, C. r. Acad. Paris [2] **179**, 1314, 1924.
[3]) Über andere Deutungsversuche s. A. Wintsch, Diss. Zürich.
[4]) P. Debye, Polare Molekeln, Hirzel Leipzig, 1929, p. 118.

skopischen Lücke[1]) befindlichen Molekeln gestatten, müssten wir zu einer ähnlichen Formel gelangen; doch wollen wir die weitere Erörterung der aufgeworfenen Frage noch zurückstellen und erst in der Diskussion der experimentellen Ergebnisse wieder aufgreifen.

Während Errera nur die Dielektrizitätskonstante untersuchte, hat Granier[2]), wie bereits erwähnt, Kapazität und Widerstand eines mit Eis gefüllten Kondensators gemessen. Leider beschränkte sich Granier nur auf eine einzige Temperatur. In Anbetracht der Spärlichkeit der bis heute vorliegenden Messungen scheint es aber doch wünschenswert, neue Messungen über Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit bzw. Phasenwinkel bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen vorzunehmen und sie an ein und demselben Eisstück auszuführen.

Zunächst handelt es sich darum, den Frequenz- und Temperaturbereich so zu wählen, dass auch das Gebiet maximaler Absorption der Messung zugänglich gemacht werden kann. Nach der Arbeit von Granier zu schliessen, müssten wir in diesem Fall mit einem Frequenzbereich von 100 bis 10^7 Schwingungen pro sec rechnen; doch lässt sich kaum eine Messmethode ausdenken, die ohne Änderung der Anordnung im ganzen Frequenzgebiete mit befriedigender Genauigkeit arbeiten würde. Vorversuche haben gezeigt, dass die Temperatur den Charakter der Kurven nicht wesentlich ändert, wohl aber das Frequenzgebiet, in dem der Abfall der Dielektrizitätskonstanten vor sich geht, entweder wesentlich erweitert oder zusammendrängt. Führt man die Messungen unterhalb -20^0 aus, so genügt schon ein Frequenzintervall von 500–5000 sec^{-1}, um den ganzen Abfall der Dielektrizitätskonstanten und auch das Maximum der Absorption in sich zu schliessen. Auf diese Weise ist es uns möglich, allein mit Hörfrequenzen, die einer praktischen Durchführung keinerlei Schwierigkeiten bieten, auszukommen und trotzdem zu wertvollen Ergebnissen zu gelangen.

B. Messverfahren und Apparatur.

Von den Methoden, die für eine Messung der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und des Widerstandes von Eis in Frage kommen, scheint uns eine Brückenanordnung am einfachsten und zweckdienlichsten. Wir haben den Vorteil, Dielektrizitätskonstante und Widerstand gleichzeitig

[1]) A. Smekal, Phys. Zeitschr. **26**, 707, 1925, und auch neuere Arbeiten.
[2]) loc. cit.

messen und zudem auf einfache Weise die Frequenz in weitem Bereiche ändern zu können. Da im vorliegenden Falle der Widerstand des mit Eis gefüllten Kondensators verhältnismässig klein ist, müssen wir mit grossen Phasenwinkeln zwischen Strom und Spannung rechnen.

Den leitenden Eiskondensator können wir uns ersetzt denken durch einen verlustfreien Kondensator C_2 mit einem parallel zu ihm geschalteten Widerstand W (Fig. 1 und 2). Wir haben es in der Hand, die Kompensation dieses Widerstandes entweder so zu vollziehen, dass dem Messkondensator C_1 ein Widerstand parallel (Schaltung I) geschaltet, oder aber, dass diesem ein Widerstand R vorgeschaltet (Schaltung II) wird.

Wie wir ohne weiteres sehen, ist der Kompensationswiderstand R bei der Schaltung I von der Grössenordnung des Wider-

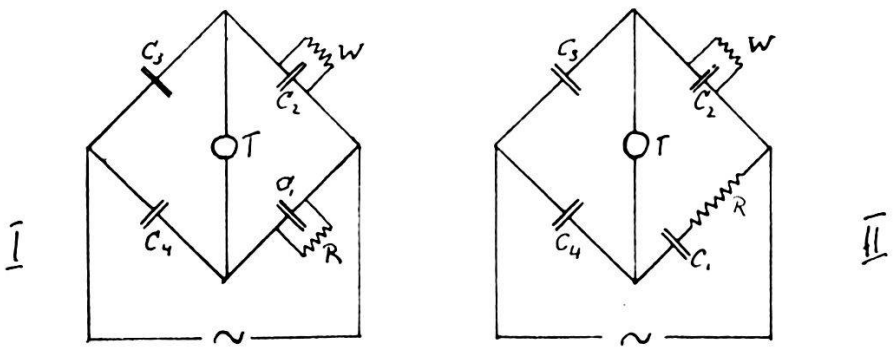

Fig. 1. Fig. 2.

standes des Eiskondensators selbst; während R in der Schaltung II bedeutend kleiner wird als W. Da die Herstellung *kleiner* kapazitäts- und induktionsfreier Widerstände einfacher ist und auf keine weiteren Schwierigkeiten stösst, haben wir der Schaltung II den Vorzug gegeben. Als Nullinstrument dient ein Telephon mit vorgeschaltetem Niederfrequenzverstärker.

Bedeutet r_i bzw. φ_i den Widerstandsoperator bzw. den Phasenwinkel des entsprechenden Brückenzweiges ($i = 1, 2, 3, 4$), so gelten für die Brücke die folgenden beiden Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_4}{r_3}; \tag{6}$$

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_4 - \varphi_3 . \tag{7}$$

Da wir für C_3 und C_4 möglichst verlustfreie Kondensatoren

verwenden ($\varphi_3 = \varphi_4 = 90$), können wir Gleichung (7) vereinfachen:

$$\varphi_1 = \varphi_2 \,. \tag{7a}$$

Während für die Phasenverschiebung φ_2 des über einen Widerstand W kurz geschlossenen Kondensators C_2 gilt $\operatorname{tg} \varphi_2 = C_2 \omega W$, folgt für den Kondensator C_1 mit vorgeschaltetem Widerstand

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{1}{C_1 \omega R} \text{ [1]}$$

und wir schreiben daher wegen (7a):

$$\frac{1}{C_1 \omega R} = C_2 \omega W \,. \tag{8}$$

Die Abweichung ($90 = \varphi$) der Phasenverschiebung von 90^0 wollen wir für den späteren Gebrauch mit δ bezeichnen.

Setzen wir für die Widerstandsoperatoren in (6) ihre Werte ein, so gelangen wir schliesslich durch Kombination von (6) und (7a) zu den folgenden expliziten Ausdrücken für die gesuchte Kapazität C_2 und den gesuchten Widerstand W des Eises:

$$C_2 = \frac{C_3}{C_4} \cdot C_1 \cdot \frac{1}{1 + C_1^2 R^2 \omega^2}$$

$$W = \frac{C_4}{C_3} \cdot R \cdot \left(1 + \frac{1}{C_1^2 R^2 \omega^2}\right); \tag{9}$$

aus C_2 erhalten wir unmittelbar die Dielektrizitätskonstante des Eises. Den Verlustwinkel δ berechnen wir mit Hilfe der Formel

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg}(90 - \varphi_1) = \omega C_1 R \,. \tag{10}$$

Selbstverständlich könnten anstelle von C_3 und C_4 ebenso gut Widerstände verwendet werden; doch ist der Forderung guter Induktions- und Kapazitätsfreiheit so schwer nachzukommen, dass wir es vorziehen, nur mit Kondensatoren zu arbeiten. Wir haben zudem den Vorteil, auf höchst einfache Weise das Verhältnis $\frac{C_3}{C_4}$ nötigenfalls verändern zu können. Da namentlich die Kapazität des Eiskondensators im Verlaufe einer Untersuchung sich sehr stark ändert, ist es bei konstant gehaltenem Verhältnis $\frac{C_3}{C_4}$ nicht immer möglich, dieselbe Messgenauigkeit zu bewahren. Wir wählen daher für die Kapazitäten C_3 und C_4 je nach der Grösse

[1]) $\omega = 2 \pi \nu$ = Kreisfrequenz.

der Dielektrizitätskonstanten das eine Mal das Verhältnis 1 : 1, das andere Mal das Verhältnis 2 : 1. Die Kondensatoren sind leicht auswechselbar angeordnet, wodurch eine Änderung von $\frac{C_3}{C_4}$ ohne grossen zeitlichen Unterbruch einer Messreihe vollzogen werden kann. Für C_3 und C_4 verwenden wir Glimmer-Blockkondensatoren, die, da nicht alle Fabrikationsprodukte vollständig gleichwertig, aus einer grössern Anzahl von Exemplaren sorgfältig ausgesucht sind. Ihre Kapazität ist mit einer Seibtschen Präzisions-Kapazitätsmessbrücke bestimmt worden.

Als Messkondensator C_1 benutzen wir einen verlustfreien Drehkondensator (Luftkondensator) von maximal 2300 cm Kapazität. Ein an der Drehscheibe befestigter, 20 cm langer Griff ermöglicht eine feinere Einstellung und verhilft zudem schädliche Einflüsse der Handkapazität zu vermeiden.

Für den Kompensationswiderstand R kommen nur vollständig kapazitäts- und induktionsfreie Widerstände in Frage. Eine Anzahl Widerstände, die diesen Forderungen genügen, waren im Institute bereits vorhanden; sie sind früher einmal bei ähnlichen Arbeiten mit Erfolg gebraucht worden.[1]) Die Wickelungen dieser nach Curtis und Grover[2]) hergestellten, in Paraffin eingeschmolzenen Widerstände haben die Form einer 8; so entspricht jeder Windung eine zweite von entgegengesetzter Richtung und die Summe aller Selbstinduktionen ist daher Null. Ebenso ist die Eigenkapazität der Spulen von verschwindender Grösse. Alle diese Widerstände ergeben zusammen ca. 43 000 Ohm. Da sich in der Folge herausstellte, dass ihre Anzahl nicht genügte, haben wir sie bis zu einem resultierenden Gesamtwert von ca. 150 000 Ohm ergänzt durch kleine Radiowiderstände Marke Dralowid. Diese der Form nach schon kapazitäts- und induktionsfreien Stäbchenwiderstände zeigen, wie durch eine besondere Untersuchung festgestellt wurde, für unsern Zweck genügende Konstanz, um so mehr als ihre Belastung in der Brücke eine sehr kleine ist.

Als Wechselstromquelle dient ein Röhrengenerator gewöhnlicher Schaltung. Um vermehrte Energie zu erzielen, sind zwei Röhren (Philips Sparröhren B 406; 4 Volt Heizspannung und 160 Volt Anodenspannung) parallel geschaltet. Die Änderung der Frequenz erfolgt durch Änderung der Kapazität des Generators, die aus einem Stöpselkondensator (Siemens und Halske) mit einer

---

[1]) J. E. Renholm, Über das Leitvermögen der Mischungen von starken Elektrolyten. Berichte der Finnischen Akademie, Helsingfors 1925.

[2]) H. L. Curtis u. F. W. Grover, Bull. Bur. Stand. Washington **8**, 495, 1912 und El.-techn. Zeitschr. **33**, 1221, 1912.

Gesamtkapazität von 1 MF besteht. Vermittelst einer besondern Koppelungsspule und anschliessender, bifilarer Leitung wird der Wechselstrom auf die 4 m entfernte Brücke übertragen. Die Wechselspannung an der Brücke beträgt ca. 1,2 Volt.

Die Frequenzen wählen wir so, dass sie nahe den Frequenzen einer Anzahl von Stimmgabeln zu liegen kommen; die auftretenden Schwebungen zwischen Stimmgabel und Telephon lassen eine genaue Bestimmung der Tonhöhe des Schwingungskreises zu. Durch einige solche Versuche ist es auch möglich, Selbstinduktion und Eigenkapazität der Generatorspule zu bestimmen. Die gesamte Anordnung arbeitet innerhalb eines Frequenzbereiches von 500—10,000 Schwingungen pro Sekunde mit befriedigender Genauigkeit. Von noch langsameren Schwingungen muss Umgang genommen werden, da die Brücke infolge des zu gross werdenden Gesamtwiderstandes keine scharfen Nullstellungen mehr aufweist. Da aber trotzdem einige Messungen mit tieferen Frequenzen ausgeführt werden müssen, wurde die Brücke für diesen Zweck über einen Transformator an das 50-periodige Lichtleitungsnetz angeschlossen; die an der Brücke herrschende Spannung von 20 Volt genügte, eine Lautstärke zu erzeugen, die eine scharfe Einstellung noch ermöglichte.

Um die Brücke auszuprobieren, insbesondere um die Erdung derselben zu überprüfen, ersetzen wir den Eiskondensator durch einen gewöhnlichen Kondensator mit parallel geschaltetem Widerstand; Kapazität und Widerstand sind dabei ungefähr so zu wählen, als wie wir sie für den Eiskondensator vermuten. Ungünstig erweist sich, die Brücke auf einem geerdeten Blech aufzubauen, da der Brückenzweig mit dem Kompensationswiderstand eine unvergleichlich grössere Kapazität gegen das Blech besitzt, als die übrigen Zweige. Wegen den zu grossen Änderungen von Kapazität und Widerstand in ein und derselben Messreihe müssen wir ebenso von dem Vorschlag WAGNERS[1]) Abstand nehmen, welcher zur Erzielung einer einwandfreien Erdung zwei weitere hinzugeschaltete Brückenzweige verwendet. Als günstig stellt sich dagegen heraus, das Telephon auf der Seite von $C_2\,C_3$ zu erden. Ist die Brücke empirisch auf richtiges Arbeiten geprüft, so können wir wiederum den provisorischen Kondensator durch den Eiskondensator ersetzen.

Der Eiskondensator besteht aus 9 (4 u. 5) senkrecht stehenden vernickelten Messingplatten von je 16 cm² Fläche, befestigt an der untern Seite einer Hartgummiplatte, die als Deckel einem Glasgefäss aufgesetzt werden kann. Da die Kapazität dieses Kon-

[1]) K. W. WAGNER, El.-techn. Zeitschr. **23**, 635, 1912.

densators zu klein ist, um mit der uns zur Verfügung stehenden Messbrücke gemessen zu werden, füllen wir den Kondensator zunächst mit Äther resp. Benzol, deren Dielektrizitätskonstante bekannt ist, und berechnen aus der mit der Brücke bestimmten Kapazität des gefüllten Kondensators die Kapazität des leeren Kondensators im Mittel zu 34,21 cm. Das Gefäss besteht aus einem gerade abgeschnittenen Becherglas und kann durch ein Gummiband luftdicht abgeschlossen werden. In der Mitte des Hartgummideckels ist zur Beobachtung des Eises ein Schauglas eingesetzt. Unmittelbar neben einer äussern Kondensatorplatte befindet sich ein Thermometer. Ein dünnes Glasrohr führt durch den Hartgummideckel ins Innere des Gefässes; dasselbe ermöglicht den Ausgleich der beim Einfrieren durch Volumenänderung entstehenden Druckschwankungen.

Das zur Herstellung des Eises verwendete Wasser wird dreimal destilliert[1]), das dritte Mal über einen Quarzkühler und in einer Quarzflasche aufgefangen. Kurz vor dem Einfrieren bringen wir das Wasser in einer Quarzflasche nochmals zum Sieden, um den grössten Teil der Luft auszutreiben und auf diese Weise möglichst blasenfreies Eis zu erhalten. Hierauf stellen wir das mit Wasser gefüllte, abgeschlossene Kondensatorgefäss in ein durch eine Filzschicht gegen Wärmezufuhr von aussen geschütztes Gefäss, füllen dasselbe mehrere Zentimeter tief mit Glasperlen und um etwa 2 cm höher mit Äther. Indem wir dem Äther nach und nach feste Kohlensäure zugeben, können wir die gewünschte Temperatur erreichen. Es ist wichtig, die Füllhöhe des Äthers anfänglich niedrig zu halten, um ein Einfrieren des Wassers von unten herauf zu erreichen. Bis das ganze Wasser völlig homogen eingefroren ist, dauert es etwa 4—6 Stunden. Da bei tiefen Temperaturen die Hartgummiplatte sich mit Wasser beschlägt und so zu einer falschen Leitfähigkeit führt, ist dieselbe paraffiniert worden. Infolge der in einer Paraffinschicht bei der Abkühlung sich bildenden feinen Haarrisse, durch welche das Wasser bis zum Hartgummi vordringen kann, genügt auch diese Vorsichtsmassnahme noch nicht. Erst wenn der Zutritt von feuchter Luft zum Kondensator vollständig verhindert wird, ist die Isolation einwandfrei. Deshalb trocknen wir den zur Kühlung verwendeten Äther vorerst mit Chlorkalzium, und leiten dauernd durch das möglichst gut verschlossene Filzgehäuse, in welches die Apparatur eingebaut ist, trockene Kohlensäure. Ein in das Gehäuse eingelassenes, 2 cm weites Glasrohr erlaubt uns, die zur Kühlung nötige feste Kohlensäure zuzuführen. Meistens wird das Eis

[1]) Siehe J. E. Renholm, loc. cit.

zwischen den Kondensatorplatten vollständig blasenfrei; während seitlich und namentlich über den Kondensatorplatten immer Blasen auftreten. Selbstverständlich verwenden wir für die Messungen nur solches Eis, welches zwischen den Kondensatorplatten vollständig klar und blasenfrei ist.

Zweckmässig zeigt es sich, die Messungen bei höheren Temperaturen zu beginnen, da die Abkühlung besser beschleunigt werden kann als eine Erwärmung (das Filzgehäuse darf wegen schädlicher Luftfeuchtigkeit nicht geöffnet werden). Infolge der

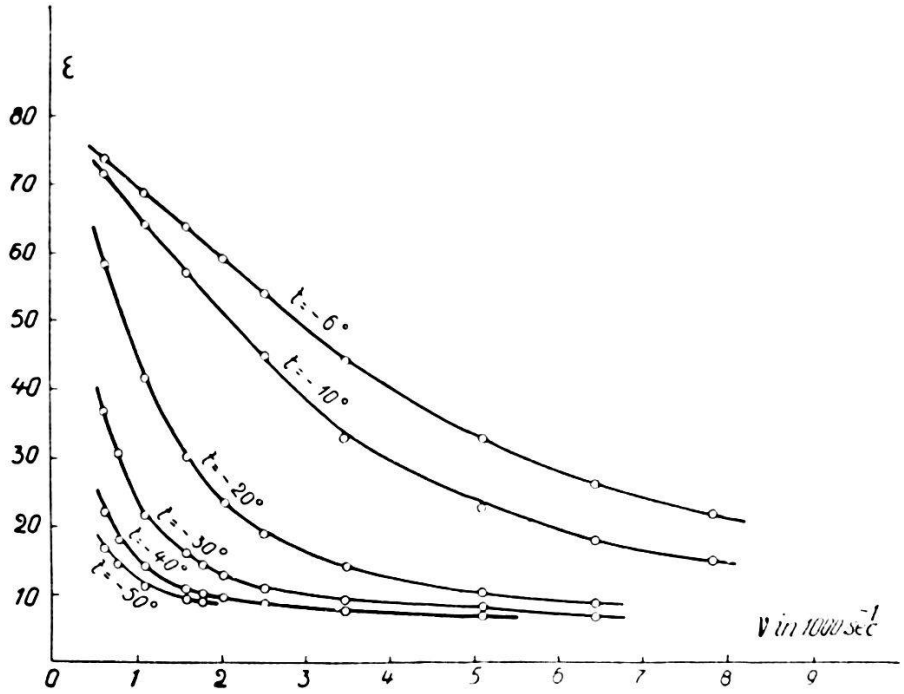

Fig. 3.

geringen Wärmeleitfähigkeit des Eises ist es am vorteilhaftesten, bei einer einmal gewählten konstanten Temperatur alle zugehörigen Messungen auszuführen und die Frequenz im ganzen gewünschten Intervall zu variieren. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit muss stets etwas tiefer sein als die Temperatur im Innern des Kondensators, namentlich bei tieferen Temperaturen. Durch fortwährendes Zugeben kleiner Mengen fester Kohlensäure kann auch während einer Messreihe die Temperatur auf $\pm$ ¼ Grad konstant gehalten werden; trotzdem führen wir die bei einer konstanten Temperatur, aber verschiedenen Frequenzen auszuführenden Messungen möglichst rasch hintereinander aus.

Bei jeder einzelnen Messung verändern wir abwechslungsweise Kapazität C_1 und Widerstand R des Messzweiges, bis die Brücke auf Stromlosigkeit des Telephons eingestellt ist. Die noch verbleibenden, sehr schwachen, aber hörbaren Obertöne stören

die Messungen nicht weiter; deshalb haben wir von der Zwischenschaltung eines Filterkreises abgesehen.

Die Genauigkeit der Messungen wird im wesentlichen durch die Breite der Nullstellung bestimmt. Der Kondensator C_1 ist auf 0,3% genau geeicht; seine Einstellung kann mit ungefähr derselben Genauigkeit abgelesen werden. Der auf 0,1% genau geeichte Widerstand R lässt sich auf 1% genau einstellen. Endlich beträgt die Genauigkeit der Frequenzbestimmung ebenfalls

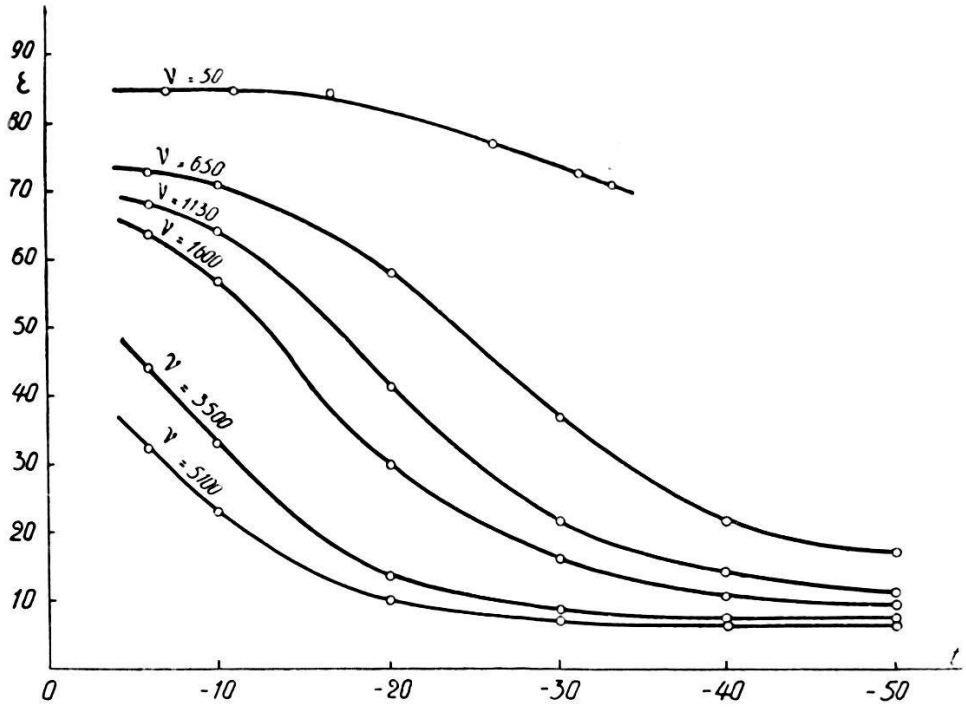

Fig. 4.

ungefähr 1%. Diesen Daten entsprechend dürfen wir den Messergebnissen ungefähr folgende Genauigkeit zusprechen:

$$\delta \quad 2\%; \qquad \varepsilon \quad 2{,}5\%; \qquad W \quad 3{,}5\%.$$

Die erzielte Genauigkeit genügt vollständig, um ein klares Bild über die uns interessierenden Eigenschaften des Eises zu gewinnen.

C. Messresultate und Diskussion.

Die Messresultate sind in den nachstehenden Figuren 3—8 zusammengestellt.

Während Fig. 3 die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene konstante Temperaturen darstellt, zeigt Fig. 4 die Dielektrizitätskonstante als Funktion von der Temperatur bei konstanter Frequenz. Die Kurven für die

Dielektrizitätskonstante, wie sie Fig. 3 uns zu Gesicht führt, stehen in sehr guter Übereinstimmung mit denjenigen von ERRERA. Ebenso decken sich die Angaben von GRANIER mit den von uns gefundenen Ergebnissen, mit Ausnahme der bei ganz niedrigen Frequenzen erhaltenen Messresultate, wo GRANIER sicher zu hohe Werte gefunden hat. Das Bestehen einer anormalen Dispersion für Wellenlängen von einigen Kilometern ist damit sichergestellt und die Grundlage für eine spätere theoretische Erörterung geschaffen.

Wie wir Fig. 4 entnehmen, bleibt selbst bei 0^0 C eine Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bestehen; auch stimmt die Molekularpolarisation des Eises nicht mit jener des Wassers überein. Berechnet man auf Grund der experimentell gefundenen Werte der Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Eis von 0^0 ($\varepsilon = 88{,}2$ für flüssiges Wasser von 0^0 nach DRUDE[1]); $\varepsilon = 87$ für festes Wasser von 0^0 nach unserem Befunde für die niedrigste Frequenz) die Molekularpolarisationen beider Formen, so findet man für Wasser 17,4 cm^3, dagegen für Eis 19,1 cm^3. Ein solcher Sprung der Molekularpolarisation beim Übergang vom flüssigen Zustand in den festen, ist bei Stoffen, deren Molekeln keine elektrischen Momente tragen und die daher auch keine Orientierungspolarisation zeigen können, nicht beobachtet worden. Die bei nichtpolaren Stoffen beim Gefriervorgang auftretende Änderung der Dielektrizitätskonstante ist einzig und nur eine Folge der Änderung der Dichte. So haben z. B. ERRERA und ISNARDI[2]) gezeigt, dass die Molekularpolarisation von Benzol beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand keine Änderung erfährt; sie zeigt nach ERRERA aber auch keine Abhängigkeit von der Frequenz. Da aber keine strenge und korrekte Definitionsformel für die Molekularpolarisation von *flüssigen* Körpern gegeben werden kann, dürfen wir aus dem Auftreten eines Sprunges in der Molekularpolarisation beim Gefriervorgang keine zu weitgehenden Folgerungen über die Polarität der Moleküle ziehen, besonders wenn wir noch bedenken, dass auch die Molekularpolarisation von nichtkubischen Kristallen nicht streng definiert werden kann. (Es wäre wohl denkbar, dass rein nur durch Änderung des inneren Feldes ein solcher Sprung vorgetäuscht werden könnte.) Dagegen scheint einwandfrei festzustehen, dass die beim Eis nachgewiesene anormale Dispersion wirklich für die polare Natur der Moleküle charakteristisch ist.

---

[1]) P. DRUDE, Wied. Ann. **61**, 466, 1897.

[2]) H. ISNARDI, Zeitschr. f. Phys. **9**, 153, **1922**.

In der folgenden Fig. 5 ist der beobachtete Ohm'sche Widerstand des Eiskondensators für verschiedene konstante Temperaturen als Funktion der Frequenz dargestellt. Während bei hohen Frequenzen das Eis einen kleinen, beinahe konstanten Widerstand aufweist, beginnt der Widerstand bei tiefer werdenden Frequenzen sehr scharf anzusteigen, um bei noch tieferen Frequenzen ausserordentlich grosse Werte aufzuweisen. So nimmt er bei einer Frequenz von $\nu = 50$ sec^{-1} sogar einen Wert an, der mit demjenigen technischer Isolatoren vergleichbar ist (siehe auch Fig. 6a)[1]). Auch GRANIER hat die bei niederen Frequenzen auftretenden grossen Widerstandserhöhungen beobachtet.

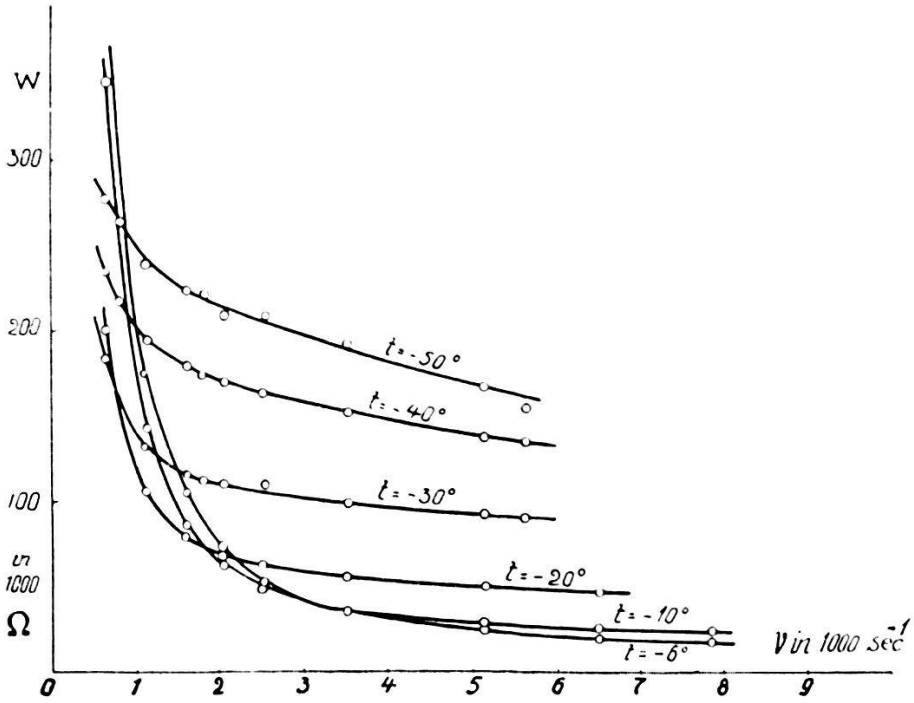

Fig. 5.

Ein ebenso interessantes Bild über die Verhältnisse gibt uns Fig. 6, in welcher der spezifische Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene konstante Frequenzen aufgetragen ist. Für niedere Frequenzen zeigt der Widerstand bei einer bestimmten Temperatur ein ausgesprochenes Minimum. So ist z. B. für $\nu = 650$ sec^{-1} der Widerstand bei -25^0 am kleinsten. Dieses Minimum rückt bei tieferen Frequenzen zu tieferen Temperaturen vor, während bei hohen Frequenzen das Minimum überhaupt verschwindet und die Widerstandskurve nur noch einen einfachen Anstieg mit fallender Temperatur zeigt. In Fig. 6a ist in einem

[1]) Der Wechselwiderstand kann sogar grösser als der Gleichstrom-Widerstand werden; s. R. STÖSSEL, Diplomarbeit 1927, E. T. H.

etwas andern Massstabe die Abhängigkeit des in Meg-Ohm gemessenen Widerstandes von der Temperatur für die Frequenz 50 aufgezeichnet. Bemerkenswert ist auch, dass bei 0° eine viel stärkere Änderung des Widerstandes mit der Frequenz beobachtet wird als bei tieferen Temperaturen (grössere Abstände der Kurven in Fig. 6 bei 0° als bei tieferen Temperaturen), um bei ganz tiefen Temperaturen fast vollständig zu verschwinden.

Die beiden folgenden letzten Fig. 7 und 8 zeigen den in Graden gemessenen Verlustwinkel δ, in Fig. 7 als Funktion der Fre-

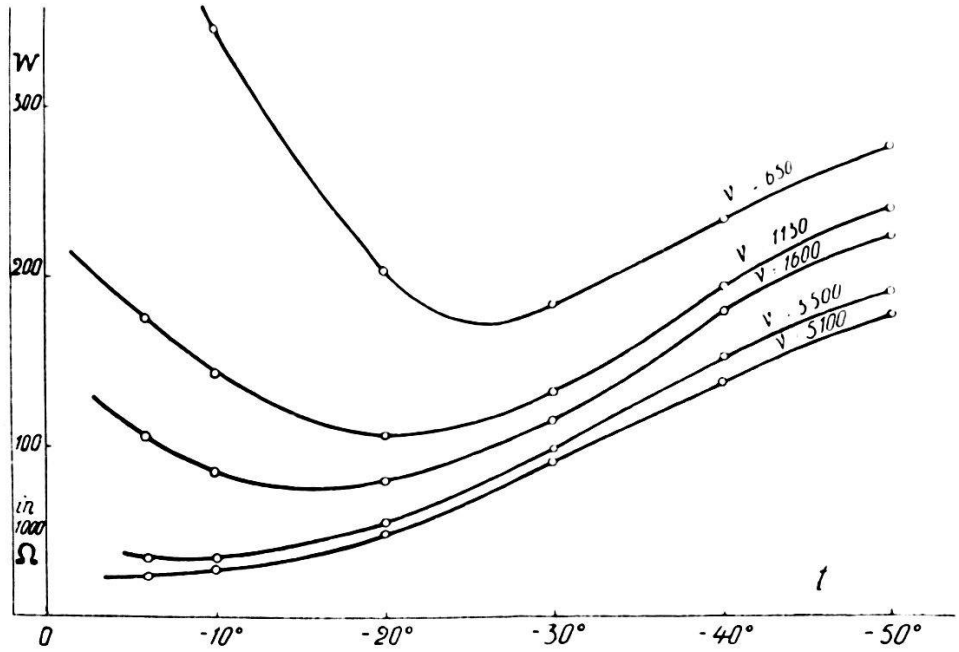

Fig. 6.

quenz für verschiedene konstante Temperaturen, in Fig. 8 als Funktion der Temperatur für konstante Frequenz. Wie wir erwarten, ist mit dem charakteristischen Verlauf des Widerstandes und der Dielektrizitätskonstanten ein ebenso charakteristischer Verlauf des Verlustwinkels δ verknüpft.

Betrachten wir zunächst den Verlustwinkel δ als Funktion der Frequenz, so beobachten wir, dass bei hohen Frequenzen δ Werte von 40—60° annehmen kann, bei niedrigen Frequenzen dagegen auf ganz kleine Werte sinkt. Kurven, die einer Temperatur tiefer als 30° entsprechen, zeigen deutlich ein Maximum, welches beim Übergang zu tieferen Temperaturen sich nach kleineren Frequenzen verschiebt. Nach den Messungen von Granier zu schliessen, ist dieses Maximum auch bei höheren

Temperaturen vorhanden; doch liegen diese Frequenzen ausserhalb des uns zur Verfügung stehenden Bereiches.

Tragen wir umgekehrt den Verlustwinkel als Funktion der Temperatur auf, so bemerken wir bei höheren Frequenzen ebenfalls ein Maximum. Bei Kurven, die niedrigeren Frequenzen entsprechen, liegt vermutlich dieses Maximum bei tieferer Temperatur.

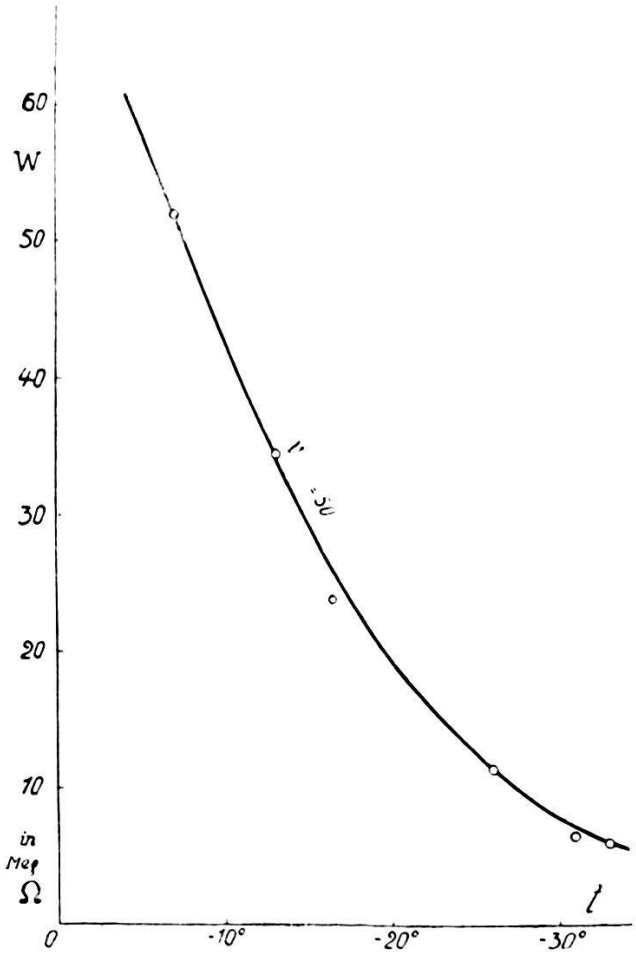

Fig. 6a.

Wie wir im ersten Teil dieser Arbeit aussagten, gelangt Debye auf Grund seiner Vorstellungen zu einer Dispersionsformel, die den experimentellen Befunden gut zu folgen vermag. Seine Überlegungen führen in der Hauptsache zur Einführung einer „Relaxationszeit" τ, die wir als mittlere Verbleibszeit einer Molekel in der einen der beiden möglichen Richtungen deuten können. Im Gegensatz zu den Flüssigkeiten ist es aber bei festen Körpern unmöglich, die Relaxationszeit noch auf andere Weise zu fassen; wir können sie lediglich durch Anpassung der theoretischen Dispersionskurve an die experimentelle bestimmen.

Die theoretischen Werte der Dielektrizitätskonstanten decken

sich z. B. nach DEBYE befriedigend mit den experimentellen, wenn wir für die Relaxationszeit die folgenden Werte benutzen:

$$\text{bei } t = -5^0, \quad \tau = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$$
$$\text{,, } t = -22^0, \quad \tau = 18 \cdot 10^{-6}.$$

Die angegebenen Verbleibszeiten sind weit grösser als die bei Flüssigkeiten auftretenden Relaxationszeiten, welche von der Grössenordnung 10^{-10} sec sind; sie sind auch sehr gross verglichen mit den Schwingungszeiten eines Ionengitters. Infolge der starken

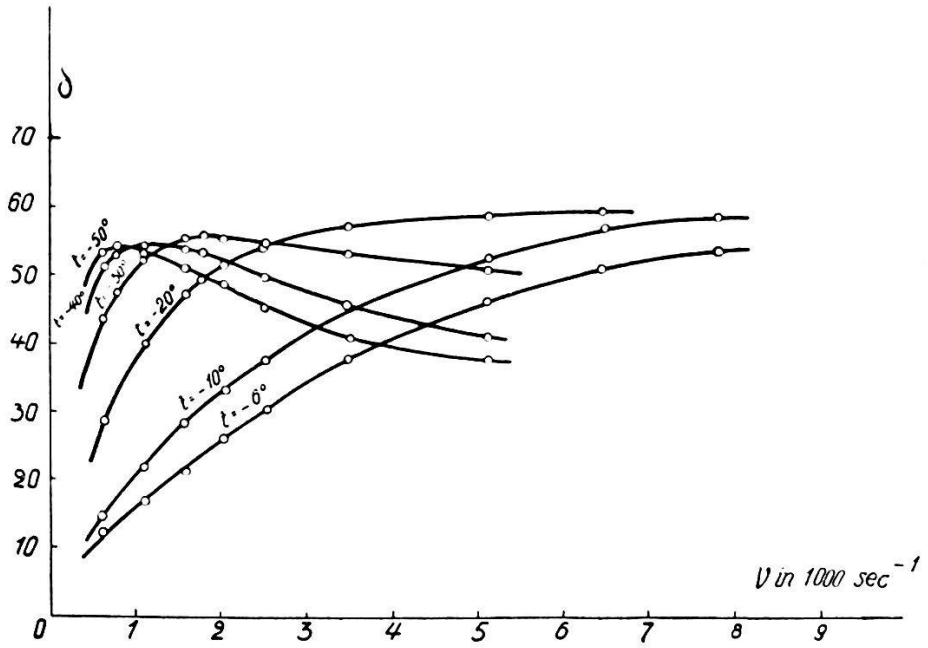

Fig. 7.

Temperaturempfindlichkeit der Dispersion zeigt auch die Verbleibszeit starke Abhängigkeit von der Temperatur. Während wir aber bei Flüssigkeiten die Relaxationszeit physikalisch verstehen und begründen können, und so auch ohne weiteres zu einer Erklärung für die starke Temperaturempfindlichkeit gelangen, bleibt diese Frage bei festen Körpern vollständig offen[1]).

Berechnet man mit den oben gegebenen Werten für die Verbleibszeiten, mit denen der Verlauf der Dispersion der Dielektrizi

[1]) Selbstverständlich könnte die beobachtete anormale Dispersion der Dielektrizitätskonstante und die sie begleitende Absorption bei festen Körper auch erklärt werden durch hypothetische Resonatoren, aussergewöhnlich niedrige Frequenz (ca. 10^7 sec^{-1}), ähnlich wie sie ROMANOFF, Handb. d. Phys., Bd. XV p. 491, bei Flüssigkeiten versucht. Ihre physikalische Interpretation würde aber auf kaum überbrückbare Schwierigkeiten stossen.

tätskonstanten gut wiedergegeben werden kann, den Verlauf der sie begleitenden Absorption, so kommt das Gebiet maximaler Absorption zu etwas kleineren Wellenlängen zu liegen als experimentell beobachtet wird. So erreicht z. B. nach der theoretischen Kurve der Verlustwinkel δ bei -2^0 sein Maximum erst bei einer Wellenlänge unter 10 km, während experimentell das Maximum bei ungefähr 40 km beobachtet wird. Die Theorie setzt aber die Stoffe als vollkommene Nichtleiter voraus. Würden wir die betrachteten kristallinen Stoffe noch mit einer schwachen gewöhnlichen Leitfähigkeit ausrüsten, die sie auch wirklich aufweisen werden, so könnten wir damit zu einer Erklärung für die Ver-

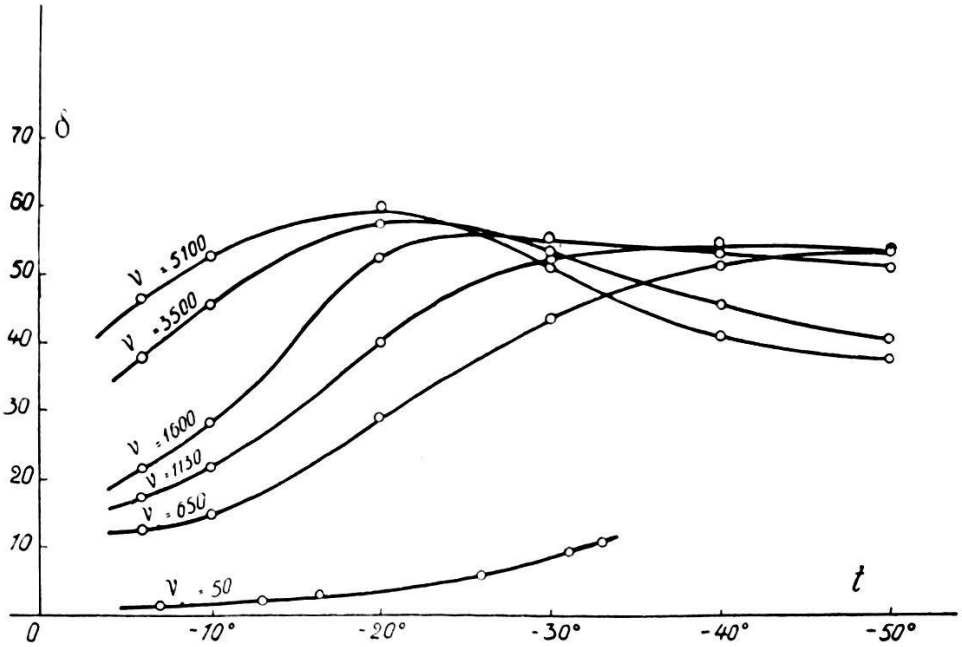

Fig. 8.

schiebung des Absorptionsmaximums nach kleineren Frequenzen kommen.

Es ist aber auch denkbar — die Annahme scheint sehr vieles für sich zu haben — dass die Dispersionserscheinung allein nur durch das Bestehen einer äusserst schwachen gewöhnlichen Leitfähigkeit (Ionenleitfähigkeit) des Kristalles erklärt wird, verbunden mit einer Anhäufung elektrischer Ladungen vor den Kondensatorplatten. Man wird durch diese Annahme zu einer ähnlichen Form der Dispersionskurve geführt. Welche Verhältnisse tatsächlich vorliegen, ob es sich um einen Orientierungseffekt oder nur um die Wirkung einer schwachen Leitfähigkeit handelt, oder ob beide Effekte zusammenspielen, kann auf Grund der vorliegenden Versuche noch nicht entschieden werden. Erst

Untersuchungen über den inneren Potentialverlauf eines mit Eis gefüllten Kondensators bei verschiedenen Frequenzen könnten uns darüber Aufschluss geben.[1])

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. SCHERRER und Prof. DEBYE für das der vorliegenden Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

[1]) Solche Messungen wird demnächst Herr Oplatka publizieren.

Berichtigung

zur „Bibliographie schweizerischer physikalischer Arbeiten des Jahres 1931" S. 72 ist nach Ziffer 76 einzuschalten:

M. WEHRLI s. a. P. Bächtiger und M. Wehrli Nr. 4—6.

Diese Angabe ist durch ein bedauerliches Versehen unterblieben.