

Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	4 (1931)
Heft:	III-IV
Artikel:	Die Temperaturabhängigkeit des Magnetisierungskoeffizienten des Wassers zwischen 0 und 100 °C
Autor:	Johner, Werner
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-110040

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 22.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die Temperaturabhängigkeit des Magnetisierungskoeffizienten des Wassers zwischen 0° und 100° C*)

von Werner Johner (Brüssel).

(12. V. 31.)

Inhaltsangabe. Es wird berichtet über eine neue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Magnetisierungskoeffizienten (spezifische Suszeptibilität) des Wassers. Zu dieser Messung wurde eine Steighöhenmethode verwendet. Das Wasser befand sich in einem U-Rohr, in dessen einem Schenkel ein Magnetfeld erzeugt werden konnte. Die magnetische Steighöhe wurde kompensiert durch Hub des Schenkels, welcher sich ausserhalb des Feldes befand.

Das Resultat der Messungen lautet: Das Wasser wird, auf gleiche Masse umgerechnet, mit steigender Temperatur stärker diamagnetisch. Diese Temperaturabhängigkeit lässt sich darstellen durch die Gleichung:

$$\chi_t = \chi_{20^\circ} \{ 1 + 0,00013_1 (t - 20^\circ) \} .$$

Die Ursachen dieses Verhaltens sind noch nicht abgeklärt.

Einleitung.

Der Absolutwert des Magnetisierungskoeffizienten des Wassers bei 20° C ist seit den Arbeiten von SÈVE (1), PICCARD (2), DE HAAS und DRAPIER (3) und PICCARD und DEVAUD (4) bekannt. Über die Temperaturabhängigkeit dieser Grösse herrscht aber noch Meinungsverschiedenheit. Nicht einmal ihr Vorzeichen steht fest.

Das Wasser dient oft als Lösungsmittel und bei relativen Messungen als Normalsubstanz. Es ist deshalb wichtig, seine magnetischen Eigenschaften und ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen genau zu kennen.

P. CURIE hat auf Grund zahlreicher Versuche das Gesetz aufgestellt, dass die spezifische Suszeptibilität diamagnetischer Körper nicht von der Temperatur abhängt, und LANGEVIN hat darauf seine bekannte Theorie gegründet. Nun zeigt es sich aber, dass das Curie'sche Gesetz in vielen Fällen nur angenähert gilt. Bis jetzt konnte man solche Ausnahmen in den meisten Fällen durch die Annahme einer Veränderung der chemischen Struktur erklären.

PICCARD (2) hat seinerzeit auch für das Verhalten des Wassers eine solche Erklärung gegeben, indem er Polymerisationserscheinungen, wie sie die Chemie schon anderweitig behauptet hatte (11),

*) Diss. Bern 1930.

für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierbarkeit des Wassers verantwortlich machte.

Es wird sich bei weiteren genauen Messungen zeigen, ob bei Abwesenheit chemischer Veränderungen das Curie'sche Gesetz streng gilt. Die quanten- und wellenmechanischen Theorien des Diamagnetismus verlangen nämlich für elektrisch polarisierbare Moleküle eine, allerdings nur geringe, Temperaturveränderlichkeit des Magnetisierungskoeffizienten von etwa 0,01% Zunahme pro 1° Temperaturerhöhung.

Versuche an Hexan*), welche ich zur Messung dieser Temperaturabhängigkeit gemacht habe, scheinen, wenigstens qualitativ, dieselbe festgestellt zu haben. Die erreichte Genauigkeit war aber zu gering und nahezu von der Grösse des Effektes selbst.

Über das Verhalten des Wassers liegen schon zahlreiche Messungen vor. Tabelle I gibt eine Übersicht davon. Die ver-

Tabelle 1.

Autor	Temp.-Koeff. d. spez. Susz. bei 20°	$\frac{\chi_{100^{\circ}} - \chi_{20^{\circ}}}{\chi_{20^{\circ}}}$
DUBOIS (Leyden 1888) (5)	-0,0023	-0,168
P. CURIE (Paris 1895) (1)	<0,0002	Änderg. <1,5% zwischen 20° und 100° .
JÄGER u. MEYER (Wien 1897) (6)	-0,0015	-0,078
PIAGGESI (Palermo 1903) (.)	-0,0016	-0,11 (extrapoliert, Messungen bis 86°)
Derselbe nach Feuchtig- keitskorr.	-0,0013	-0,074
PICCARD (Zürich 1913) (2)	+0,00012	+0,0046 (extrapoliert, Messungen bis 78°)
MARKE (Kopenhagen 1916) (8)	+0,000117†)	+0,0082
CABRERA u. DUPERIER (Madrid 1925) (9) . .	-0,000167	-0,0236
Dieselben nach Dichte- korr. (schätzungsweise)	-0,00008	+0,006
PICCARD u. JOHNER (Brüssel 1930)	+0,00013 ₁	+0,0104

*) Die Anregung zu diesen Messungen verdanke ich Herrn Prof. J. ERRERA in Brüssel.

†) MARKE gibt -0,00007 als Temperaturkoeff. bei 20° an. Dies ist aber 10^6 mal die absolute Änderung pro 1° , während in Tab. 1 die relative Veränderlichkeit angegeben ist. Der Wert in der Tabelle wurde direkt aus den von MARKE gefundenen $\chi(t)$ berechnet.

schiedenen Resultate sind aber in schlechtem Einklang. Obwohl diese Messungen prinzipiell sehr einfach sind, gibt es dabei doch viele Schwierigkeiten zu überwinden. Die ältern Messungen litten unter dem Umstände, dass die Feldmessung noch sehr ungenau und daher die Feldverteilung nur ungenügend bekannt war. Die thermische Ausdehnung des Wassers bewirkt ferner bei Temperaturschwankungen Verschiebungen der Flüssigkeit im Magnetfelde. Schliesslich übersahen einige Autoren den Umstand, dass beim Arbeiten in einer Luftatmosphäre der diamagnetische Wasserdampf mit steigender Temperatur den paramagnetischen Sauerstoff der Luft verdrängt.

Angesichts der Differenzen der Messresultate schien eine Neubearbeitung des Problems nötig zu sein.

I. Teil. Grundlagen und Wahl der Messmethode.

Definitionen.

In einem Magnetfeld nimmt jeder Körper selbst die Eigenschaften eines Magneten an; man sagt, er wird magnetisiert oder es wird in ihm Magnetismus induziert.

Jede Volumeneinheit des Körpers erhält ein magnetisches Moment I . Die Grösse dieses Momentes nimmt für alle nicht ferromagnetischen Substanzen mit wachsender angelegter Feldstärke linear zu. Also:

$$I = \chi \cdot H.$$

Den Faktor χ nennt man die Suszeptibilität der betreffenden Substanz; er ist also gleich dem Verhältnis des in der Volumeneinheit induzierten Momentes zur erzeugenden Feldstärke:

$$\chi = \frac{I}{H}.$$

Das Verhältnis des magnetischen Moments pro Masseneinheit zur erzeugenden Feldstärke nennt man die spezifische magnetische Suszeptibilität oder auch den Magnetisierungskoeffizienten χ . Bedeutet δ die Dichte der Substanz und M das in der Masse m erzeugte Moment; so folgt:

$$\chi = \frac{M}{m \cdot H} = \frac{\chi}{\delta}.$$

Unter Permeabilität versteht man die Zahl:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi.$$

Wenn das induzierte Moment die gleiche Richtung hat wie das angelegte Feld, so sagt man χ und χ seien positiv und nennt den Körper paramagnetisch. Ist das induzierte Moment dem angelegten Felde entgegengerichtet, so sind χ und χ negativ, und der Körper heisst diamagnetisch. Bei ferromagnetischen Substanzen wächst das induzierte Moment nicht linear mit H und zeigt die bekannten Sättigungs- und Hysteresiserscheinungen. In Kristallen hängt Grösse und Richtung des induzierten Momentes von der Stellung der Kristallachsen zur Feldrichtung ab. Ich beschränke mich hier aber durchweg auf nichtkristalline und nicht-ferromagnetische Substanzen.

Theoretische Grundlagen der Messung schwacher Suszeptibilitäten.

Bringt man einen para- oder diamagnetischen Körper in ein Magnetfeld, so erfährt er mechanische Kräfte. Die folgenden Überlegungen geben Beziehungen zwischen den mechanischen Kräften, den Konstanten des Körpers und der Feldstärke.

Es befindet sich ein isotroper Körper vom Volumen v in einem Magnetfeld. Seine örtlich variable Suszeptibilität sei χ , die magnetische Feldstärke sei $H(x, y, z)$.

Die magnetische Energie dieses Körpers ergibt sich aus der Maxwell'schen Theorie zu:

$$U = \frac{1}{8\pi} \iiint_v \mu \cdot H^2 \cdot dv. \quad (1)$$

Die auf den Körper wirkende Kraft gewinnt man aus der Berechnung der Änderung dieser Energie bei einer virtuellen Verschiebung desselben. Diese Energieänderung ist gleich der bei der Verrückung geleisteten Arbeit: Kraft \times Weg. Die Durchrechnung ergibt:

$$\mathfrak{R} = -\frac{1}{2} \iiint_v H^2 \cdot \text{Grad } \chi \cdot dv. \quad (2)$$

Diese Darstellung stützt sich auf den Begriff der Feldenergie und lässt jede Erörterung über das Wesen des Magnetismus beiseite.

Es interessieren uns speziell zwei Fälle, für welche der Zusammenhang zwischen Suszeptibilität, Feld und Kraft einfach wird.

1. Kleiner Körper im inhomogenen Feld.

Der kleine Körper sei homogen; dann verschwindet $\text{grad } \chi$ in seinem Innern und es wirken Kräfte nur an der Oberfläche, wo $\text{grad } \chi \cdot dv$ den Betrag:

$$|\text{grad } \chi| \cdot dv = (\chi' - \chi) \cdot df,$$

und die Richtung der Normalen auf das Oberflächenelement hat. χ' bedeutet hierbei die Suszeptibilität des umgebenden Mittels und sei zunächst als verschwindend klein vorausgesetzt.

Man denke sich den Körper durch zwei Scharen paralleler Ebenen parallel einer gegebenen Richtung in trapezoederförmige Volumelemente von endlicher Länge l und unendlich kleinem Querschnitt df zerlegt. Für die darauf wirkende Kraftkomponente in der Längsrichtung ergibt sich:

$$dK = -\frac{1}{2} (H_1^2 \cdot \chi \cdot \cos \alpha_1 \cdot df_1 - H_2^2 \chi \cdot \cos \alpha_2 \cdot df_2). *) \quad (3)$$

Hierbei bedeuten H_1^2 und H_2^2 die Feldstärkenquadrate an den beiden Endflächen df_1 bzw. df_2 des Volumelementes und α_1 und α_2 die Winkel zwischen den Normalen auf den Endflächen und der Längsrichtung. Nun ist

$$\cos \alpha_1 \cdot df_1 = \cos \alpha_2 \cdot df_2 = df.$$

Ferner kann man, wenn der Körper so klein ist, dass die zweite Ableitung des Feldstärkenquadrates in seinem Bereich vernachlässigt werden darf, setzen

$$H_1^2 = H^2 + \frac{l}{2} \cdot \frac{dH^2}{dl}$$

$$H_2^2 = H^2 - \frac{l}{2} \cdot \frac{dH^2}{dl},$$

worin H die mittlere Feldstärke im Volumen des Körpers bedeutet. Dann ergibt (3)

$$dK = \frac{1}{2} \chi \cdot \frac{dH^2}{dl} \cdot dv,$$

*) Es genügt, Glieder erster Ordnung zu berücksichtigen. Wir unterscheiden nicht zwischen Feldstärke in- und ausserhalb des Körpers und vernachlässigen den Einfluss der Magnetostriktion.

woraus für den ganzen Körper folgt:

$$\left. \begin{aligned} K_l &= \frac{\chi}{2} \cdot v \cdot \frac{d H^2}{dl} \\ \text{und allgemein:} \\ \mathfrak{R} &= \frac{\chi}{2} \cdot v \cdot \operatorname{grad} H^2. \end{aligned} \right\} \quad (4) ^*)$$

Bei positivem χ wirkt die Kraft in Richtung der Feldzunahme.

2. Der Körper hat die Form eines langen, dünnen Zylinders.

Die Kraft, welche auf den zylindrischen Körper in der Richtung der Achse wirkt, erhält man, wenn der Zylinder aus homogenem Material besteht, aus den Kräften auf die beiden Basisflächen, also:

$$K_{\text{Axe}} = \frac{1}{2} (\chi - \chi') \cdot (H_1^2 - H_2^2) \cdot f. \quad (5)$$

Wo H_1^2 und H_2^2 die Feldquadrate an den beiden Basisflächen und f der Querschnitt ist.

Besteht der Zylinder nicht aus homogenem Material und hat das umgebende Mittel an den beiden Basisflächen die Suszeptibilitäten χ'_1 bzw. χ'_2 , so hat man den allgemeinen Ansatz:

$$K_{\text{Axe}} = \frac{1}{2} \{(\chi_1 - \chi'_1) H_1^2 - (\chi_2 - \chi'_2) H_2^2\} + \frac{1}{2} \int_v \int \int H^2 \frac{\partial \chi}{\partial l} \cdot dv. \quad (5)'$$

Über die Messmethoden der Suszeptibilität von Flüssigkeiten.

Ich beschränke mich auf eine kurze Diskussion der Messmethoden, welche mir zur Messung an schwachmagnetischen Flüssigkeiten geeignet scheinen, und verweise für eine allgemeine Kritik des Gegenstandes auf die vorzügliche Arbeit von SÈVE (1).

Es kommen hier hauptsächlich drei Methoden in Frage.

a) Die Methode von FARADAY.

Man misst die Kraft, welche eine kleine Menge Substanz in einem inhomogenen Feld erfährt.

*) Formel (4) und (5) lassen sich aus den Gesetzen des vorangehenden Paragraphen direkt ableiten, ohne Benutzung der hier nicht bewiesenen Formel der Energie des Magnetfeldes. Siehe PICCARD (2).

b) Die Zylindermethode (GOUY).

Die Flüssigkeit befindet sich in einem zylindrischen Gefäß, bestimmt wird die Kraft in der Achsenrichtung, wobei sich das eine Zylinderende im Maximum des Feldes, das andere an einer feldlosen Stelle befindet.

c) Die Methode mit einem Hilfskörper.

Man misst die Kräfte, welche das Magnetfeld auf einen in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetauchter Körper ausübt und subtrahiert die Kraft, welche er im Vakuum erfährt.

a) Die Methode von Faraday.

Aus Gleichung (4) des vorangehenden Abschnittes entnehmen wir für die Kraftkomponente in der X-richtung:

$$K_x = \frac{\chi}{2} \cdot v \cdot \frac{d H^2}{d x} = \chi \cdot v \cdot H \cdot \frac{d H}{d x}$$

woraus man findet:

$$\chi = \frac{K_x}{v \cdot H \cdot \frac{d H}{d x}} \quad \text{und} \quad \chi = \frac{K_x}{m \cdot H \cdot \frac{d H}{d x}}.$$

Die Ermittlung von χ verlangt die Bestimmung einer Kraft, einer Masse, der Feldstärke und ihrer Ableitung. Die Form des Körpers spielt dabei keine Rolle, sofern nur

$$H \cdot \frac{d H}{d x}$$

in seinem Bereich konstant gesetzt werden darf.

Für absolute Messungen eignet sich diese Methode nicht, weil zur Erzielung gut messbarer Kräfte stark inhomogene Felder nötig sind, deren Ausmessung sich nicht mit genügender Genauigkeit ausführen lässt. Hingegen ist sie für relative Messungen wohl geeignet, da dann die Feldmessungen wegfallen. Hierzu füllt man ein kleines Gefäß einmal mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, ein zweites Mal mit einer Vergleichssubstanz und ein drittes Mal mit einem magnetisch neutralen Gase, und bringt es jedes Mal an die gleiche Stelle im gleichen Felde. Aus den in den drei Fällen gemessenen Kräften errechnet man leicht das Verhältnis der Suszeptibilitäten der zu untersuchenden Flüssigkeit und der Vergleichssubstanz.

Bei der Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Magnetisierbarkeit einer Flüssigkeit ist aber darauf zu achten, dass die

thermische Ausdehnung nicht einen systematischen Fehler in die Messung bringt. Bei Temperaturänderungen verschiebt sich nämlich die Flüssigkeit. Es ist dann eine Korrektur anzubringen, welche wieder, allerdings nur angenäherte, relative Feldmessungen erfordert. Man sucht diese Korrektur dadurch zu vermeiden, dass man die Substanz an diejenige Stelle bringt, wo die darauf wirkende Kraft ein Maximum hat, damit kleine Abweichungen von dieser Stelle nur verschwindende Fehler verursachen.

Messungen am Wasser nach dieser Methode wurden von CABRERA und DUPERIER (⁹) gemacht; ihre Anordnung war die folgende. Die Magnetpole hatten Keilform mit vertikaler Keilkante. Das zu untersuchende Wasser befand sich in einem am waagrechten Arm einer Torsionswaage befestigten Quarzröhren, welches in der Ruhelage zwischen den Schneiden des Magneten stand. Gemessen wurde die Horizontalkomponente der Kraft beim Einschalten des Magneten. Nun war aber so viel Wasser eingefüllt, dass die Flüssigkeitsoberfläche im Röhrchen auf gleicher Höhe stand wie das obere Ende der Polschneiden. Beim Heizen des Wassers stieg ein Teil der Flüssigkeit über die Pole hinaus und gelangte an Stellen, wo der Gradient der Feldstärke fast vertikal stand, wo infolgedessen die Horizontalkomponente der Kraft gering war. Die beiden Forscher beobachteten denn auch eine Abnahme der Kraft mit zunehmender Temperatur und schlossen auf eine Abnahme der spez. Suszeptibilität, welche aber nur vorgetäuscht war. Der Fehler hätte vermieden werden können durch Einfüllen von weniger Flüssigkeit in das Quarzröhren.

Nach der Faraday'schen Methode arbeitete auch MARKE (⁸). Er benutzte als Gefäß einen kleinen Quarzballon. Obwohl auch hier die Verschiebung der Flüssigkeit nicht ganz vermieden war, dürfte ein grosser systematischer Fehler ausgeschlossen sein, da das Maximum der Kraft breit war. Zur Messung der Kraft diente eine Torsionswaage, deren Ausschläge durch ein Elektrodynamometer kompensiert wurden.

Schon P. CURIE (¹⁰) hat sich derselben Methode bedient. Er benutzte nur winzige Ausschläge seiner Torsionswaage, so dass er auf ihre Kompensation verzichten konnte. Seine Apparatur hatte aber keine grosse Empfindlichkeit; er konnte nur schliessen, dass die Temperaturabhängigkeit der spez. Suszeptibilität des Wassers sehr klein sei.

b) Die Zylindermethode.

Bei den theoretischen Betrachtungen wurde gezeigt, dass ein homogener, zylindrischer Körper, dessen eine Basisfläche sich

im Felde H , dessen anderes Ende sich ausserhalb des Feldes befindet, eine Kraft in Richtung der Zylinderachse erfährt, deren Betrag sich aus Gl. (5) ergibt zu:

$$K = \frac{1}{2} \chi \cdot (H_1^2 - H_2^2) f$$

woraus mit $H_2^2 = 0$ und $H_1^2 = H^2$:

$$\chi = \frac{2 \cdot K}{\delta \cdot H^2 \cdot f} .$$

Zur Messung von χ ist also nötig die Bestimmung einer Kraft, des Quadrates der Feldstärke, der Dichte δ und des Querschnittes; diese Grössen lassen sich gut absolut messen. Man muss nur die Polschuhe so wählen, dass das Feld an der Stelle der beiden Basisflächen homogen ist, da dann seine genaue Messung möglich ist. Ein zweiter Vorteil dieser Methode liegt darin, dass bei solcher Anordnung kleine Stellungsfehler nur noch sehr kleine Messfehler verursachen. Schwieriger ist die Bedingung zu erfüllen, dass der Querschnitt f längs des ganzen Zylinders konstant sein soll. Der Nachteil der Methode bei der Messung von χ gegenüber der Faraday'schen ist aber, dass auch die Dichte der Substanz bekannt sein muss.

Für Flüssigkeiten lässt sich jedoch die Zylindermethode noch sehr vereinfachen (QUINKE) (11). Man füllt die Flüssigkeit in ein U-Rohr, dessen einer Schenkel sich ausserhalb des Feldbereiches befindet, dessen anderer so weit in das Feld eintaucht, dass der Meniskus der Flüssigkeit sich zwischen den Polschuhen befindet. Nach dem Erregen des Magneten beobachtet man eine Niveaudifferenz zwischen den Menisken in beiden Rohrschenkeln. Dem magnetischen Drucke hält dann ein hydrostatischer Druck Gleichgewicht; die zu untersuchende Flüssigkeit dient zugleich als Manometerflüssigkeit.

Der eine Meniskus befindet sich im Felde H , der andere an einer feldlosen Stelle, und es bedeute g die Erdbeschleunigung und h die Niveaudifferenz, dann lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$h \cdot \delta \cdot g = \frac{\chi}{2} \cdot H^2$$

und daraus wird:

$$\chi = \frac{2 g \cdot h}{H^2} . \quad (6)$$

Die Ermittlung von χ erfordert also bei Kenntnis von g nur die Messung der Feldstärke H und der Länge h . Darin liegt der grosse Vorteil der Methode. Man beachte, dass der Querschnitt des Rohres nicht in die Formel eingeht, dass er also prinzipiell beliebig sein kann. Auch die Dichte der Flüssigkeit ist aus der Formel gefallen, doch nur für den Fall, dass die Flüssigkeit homogen ist. Der Nachteil der Methode aber besteht darin, dass an den beiden Flüssigkeitsoberflächen kapillare Kräfte auftreten. Man braucht nämlich ziemlich enge Rohre, weil zur Erzeugung starker Magnetfelder die Distanz der Magnetpole klein sein muss. Die Präzisionsmessungen von PICCARD (2) und DEVAUD (12) haben aber gezeigt, dass diese Schwierigkeit durch richtige Reinigung überwunden werden kann.

Bringt man den Flüssigkeitsmeniskus an die Stelle, wo bei erregtem Magneten das Feldmaximum auftritt, und wo man die Feldstärke gemessen hat, so wird er sich beim Einschalten des Magneten von dieser Stelle weg bewegen. Es ist deshalb vorteilhaft, diese Bewegung zu kompensieren und den Flüssigkeitsmeniskus an die Ausgangsstelle zurückzuführen.

Für Präzisionsmessungen ist diese Kompensation weiter notwendig, damit beim Beobachten des Meniskus keine optischen Fehler infolge der Unvollkommenheit der Glaswand und keine kapillaren Fehler infolge ungleichmässigen Querschnittes vorkommen.

Bei der Anordnung von OLLIVIER geschieht die Zurückführung des Feldmeniskus in der Weise, dass der Meniskus ausserhalb des Feldes gehoben oder gesenkt wird. Zu diesem Zwecke ist der äussere U-Rohrschenkel nach unten umgebogen und taucht in ein weites Gefäss mit derselben Flüssigkeit. Die Verschiebung des äussern Meniskus geschieht dann einfach durch Heben oder Senken des weiten Gefäßes. Der Betrag dieser Bewegung ergibt die magnetische Steighöhe der Flüssigkeit. Es sind dann bei der Auswertung der Messung noch einige Korrekturen anzubringen.

Bei relativen Messungen fallen wieder die Feldmessungen weg; es genügt dann, den Meniskus an die gleiche Stelle zu bringen und das gleiche Feld darauf wirken zu lassen.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der spez. Suszeptibilität einer Flüssigkeit wäre es am einfachsten, das ganze U-Rohr in einen Thermostaten zu stecken. Das ist aber praktisch wohl kaum durchführbar, man pflegt nur den Schenkel im Felde auf die verschiedenen Temperaturen zu bringen und den Rest des Rohres auf konstanter Temperatur zu halten. Die Flüssigkeit ist dann aber nicht mehr überall homogen, den daraus resultierenden Fehler werden wir später berücksichtigen (siehe Fehlerrechnung).

Herrscht im Feldschenkel die Temperatur t_1 und im andern t_2 , so wird

$$\begin{aligned} h \cdot \delta_2 \cdot g &= \chi \cdot \delta_1 \cdot \frac{H^2}{2} \\ \chi &= \frac{2g \cdot h}{H^2} \cdot \frac{\delta_2}{\delta_1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei bedeutet δ_1 die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur t_1 und δ_2 diejenige bei t_2 .

Bei der praktischen Ausführung dieser Messung treten aber verschiedene Schwierigkeiten auf. Einmal muss die Temperatur sehr konstant gehalten werden, weil sonst infolge des beträchtlichen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten der Meniskus im Felde fortwährend schwankt. Ferner ändert bei höhern Temperaturen das Gas über der Flüssigkeit seine Zusammensetzung und damit auch seine Suszeptibilität. Auch die Kapillaritätskonstanten sind stark temperaturabhängig. Die Volumverminderung infolge Verdampfung stört bei der Ollivier'schen Methode nicht, da die kalte Flüssigkeitsoberfläche im weiten Gefäß sehr gross ist. Sie stört aber bei allen Anordnungen, wo beide Menisken klein sind.

Von den Forschern, welche sich mit der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität befassten, haben sich mehrere der Quinke'schen Methode bedient.

DUBOIS (1) arbeitete mit dem einfachen U-Rohr, wobei er aber den äussern Meniskus gross wählte im Verhältnis zum andern. Die ganze Denivellation geschah dann im Felde. Ferner konnte das ganze U-Rohr in seiner Ebene geneigt werden, um die Meniskusverschiebungen zu vergrössern. Er brachte den Meniskus vor dem Feldgeben an denjenigen Ort im Rohr, dass er bei eingeschaltetem Magneten im Feldmaximum stand. Als Gas über dem Wasser diente Leuchtgas, dessen Suszeptibilität sehr gering ist. Die Polschuhe und den einen Schenkel des U-Rohres umgab ein Kupferrohr, welches als Thermostat diente und von aussen durch einen Bunsenbrenner erwärmt werden konnte.

DUBOIS beobachtete eine Abnahme der magnetischen Steighöhe mit steigender Temperatur und schloss auf eine Abnahme von χ um 2,5% pro 1° C, dem entspricht eine Abnahme von χ um 2,3% bei 20° . Es scheint, dass ungenügende Kenntnis der Temperatur und des Feldes die Mängel seiner Methode waren.

JÄGER und MEYER (2) verbesserten die Quinke'sche Methode, indem sie die Niveauverschiebung im Felde beim Erregen des Magneten durch Zufließenlassen von Flüssigkeit kompensierten.

Ihr Resultat weicht jedoch von den neueren Messungen erheblich ab, wie dies aus der Tab. 1 ersichtlich ist.

Auch PIAGGESI bediente sich einer Steighöhenmethode. Er kompensierte aber nicht die Verschiebung des Meniskus im Felde, sondern des andern ausserhalb. Die Bestimmung der Steighöhe geschah in der Weise, dass er mass, wieviel Wasser er zur Kompensation ausfliessen lassen musste. Mit dem U-Rohr kommunizierte zu diesem Zwecke über ein geeichtetes Kapillarrohr ein Gefäß mit Quecksilber. Beobachtet wurde die Bewegung des Trennungs-meniskus im Kapillarrohr. Der Feldschenkel war mit einer elektrischen Heizvorrichtung in Petroleum umgeben.

PIAGGESI fand eine Abnahme der Suszeptibilität von $1,75\%$ pro 1° Temperaturerhöhung, in einer Luftatmosphäre, was bei Berücksichtigung des Wasserdampfgehaltes der Luft für χ eine Abnahme von $1,3\%$ pro 1° ergibt.

Leider fehlen in der Arbeit PIAGGESIS Angaben über die Topographie des verwandten Magnetfeldes. Es scheint aber in jedem Falle bedenklich zu sein, die Verschiebung des Meniskus im Schenkel ausserhalb des Feldes zu kompensieren, weil dann der Meniskus im Felde die ganze Denivellation ausführt, ohne dass man seine Stellung zum Felde kontrolliert.

Anlässlich seiner absoluten Messung von χ_{H_2O} bei $20^\circ C$, hat auch PICCARD (2) den Temperatureinfluss auf diese Grösse untersucht. Er bediente sich der beschriebenen Ollivier'schen Methode. Es gelang ihm, durch rationelles Reinigen des U-Rohres die gefürchteten kapillaren Störungen zu vermeiden. Er führte eine Anordnung ein, womit der kleine Flüssigkeitsmeniskus vor der Messung stets wieder durch Überfliessenlassen erneuert werden konnte. Als magnetisch neutrales Gas über dem Wasser verwandte er Wasserstoff. Seine Resultate stimmen bei tiefen Temperaturen und bis hinauf zu 40° mit den meinen überein. Oberhalb hatte er grosse Schwierigkeiten wegen der Temperaturschwankungen, so dass er dort keine grosse Genauigkeit erreichen konnte.

Er fand als Resultat der mit grosser Sorgfalt ausgeführten Messungen bei 20° eine Zunahme von χ um $0,12\%$ pro 1° Temperaturerhöhung.

c) Die Methode mit Hilfskörper.

Die Messung der Kraft, welche ein Magnetfeld auf einen Hilfskörper ausübt, welcher in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht ist, gestattet, die Suszeptibilität der Flüssigkeit zu bestimmen. Zu ihrer absoluten Messung ist ausserdem noch die Bestimmung der Feldstärke, des Volumens und der Suszeptibilität

des Hilfskörpers nötig. Für relative Messungen ist nur nötig, die relativen Kräfte bei konstantem Magnetfeld zu vergleichen.

Es scheint, dass diese Methode einige Vorzüge gegenüber den andern hat. Durch die Wahl eines Hilfskörpers mit bekannter und thermisch konstanter Suszeptibilität wird die Methode auch zur Messung bei verschiedenen Temperaturen geeignet. Man kann hier auch nach der Faraday'schen Methode oder wohl noch besser mit zylindrischem Hilfskörper arbeiten. Einen Nachteil bildet die Flüssigkeitsreibung, welche ein rasches Einstellen verhindert. Wohl deshalb wurde dieses Verfahren bis jetzt vorwiegend bei Gasen verwendet. Zur Kraftmessung kann der Hilfskörper am Arm einer empfindlichen Waage oder besser am ganz eingetauchten Arm einer Torsionswaage befestigt werden (wegen der Kapillarkräfte an der Flüssigkeitsoberfläche). Den Ausschlag der Waage kompensiert man durch Auflegen von Gewichten bzw. Verdrillung des Torsionsfadens oder elektrodynamometrisch.

Messungen am Wasser nach dieser Methode sind mir nicht bekannt.

Beschreibung unseres Messverfahrens.

Die schlechte Übereinstimmung der früheren Messungen zeigt, dass eine zuverlässige Bestimmung nur durch sorgfältiges Studium der anzuwendenden Apparatur und der Fehlerquellen erreicht werden kann.

Unter den besprochenen Methoden zeichnet sich nun die Steighöhenmethode durch ihre Einfachheit und ihre Empfindlichkeit vor den andern aus. Die kapillaren Störungen, welche man früher so fürchtete, können, wie die Untersuchungen von PICCARD gezeigt haben, überwunden werden. Bei der gewöhnlichen Ollivier'schen Ausführung, welche wohl die beste unter den Steighöhenverfahren darstellt, ist aber eine Beobachtung des Meniskus im Magnetfelde nötig. Beim Arbeiten bei höheren Temperaturen stört nun die thermische Ausdehnung des Wassers, indem die kleinsten Temperaturschwankungen schon beträchtliche Niveauverschiebungen zur Folge haben. Ferner müsste man, da der U-Rohrschenkel im Felde auf verschiedene Temperaturen gebracht werden muss, durch die Heizvorrichtung hindurch beobachten. Als einfache und in bezug auf ihre Konstanz wohl beste Heizung kommt hier eine Warmwasserheizung in Frage. Man umgibt den einen Rohrschenkel mit einem zweiten, weiteren Rohre und lässt im Raum zwischen beiden Glaswänden Wasser der gewünschten Temperatur fliessen, welches man einem grossen, wärmeisolierten Reservoir entnimmt. Eine genaue Beobachtung durch diesen

fliessenden Wassermantel und die Doppelglaswand ist aber unmöglich. PICCARD hat seinerzeit seine Wasserheizung an der Stelle des Meniskus unterbrochen und dem inneren Rohre grösseren Querschnitt gegeben, wodurch er auch die Kapillarasension und ihre Störungen herabsetzte. Daraus ergibt sich aber eine Unsicherheit der Temperatur an der Stelle des Meniskus.

Diese Mängel der Ollivier'schen Methode lassen sich nun nach einem Vorschlage von Herrn Professor PICCARD beheben, wenn man nicht den Meniskus im Felde beobachtet, sondern den andern, welcher auf konstanter Temperatur gehalten wird*).

Zur Abkürzung seien folgende Bezeichnungen eingeführt:
 Feldschenkel für denjenigen Schenkel des U-Rohres, welcher zwischen die Magnetpole hineinragt,
 Feldmeniskus für die Flüssigkeitsoberfläche im Feldschenkel,
 Aussenschenkel für den U-Rohrschenkel ausserhalb des Feldbereichs,
 Aussenmeniskus für den Meniskus dort und Basis für das horizontale Stück des U-Rohres.

Gibt man dem Feldschenkel längs seiner ganzen Höhe konstanten Querschnitt, so steht der Aussenmeniskus unabhängig von der Temperatur im Felde an derselben Stelle. Der Druck einer Flüssigkeitssäule konstanten Querschnittes auf ihre Grundfläche ist nämlich unabhängig von der Temperatur, weil bei einer Temperaturhöhung die Höhe der Säule um ebensoviel zunimmt, wie ihr spez. Gewicht abnimmt. Temperaturschwankungen im Feldschenkel erzeugen wohl Niveauschwankungen im Feldschenkel selbst, welche aber, wenn dort das Magnetfeld homogen ist, die magnetische Steighöhe nicht beeinflussen. Die grossen Meniskusverschiebungen beim Anheizen und beim Abkühlen des Wassers kompensiert man durch Verschieben des Magneten.

Ähnlich wie beim Verfahren nach OLLIVIER kompensiert man die Bewegung der Flüssigkeit beim Erregen des Magneten durch eine Veränderung der Höhe des Aussenmeniskus. Dies geschieht durch Verbiegen des lang gewählten Basisstückes des U-Rohres. Das U-Rohr ist nahe am Feldschenkel festgeklemmt, während der Aussenschenkel auf- und abbewegt werden kann. Er ist an einem durch eine Mikrometerschraube bewegbaren Schlitten befestigt.

- Es sei nun soviel Wasser eingefüllt, dass der Feldmeniskus sich zwischen den nicht erregten Magnetpolen befindet; dann

*) Eine ähnliche Methode wurde schon verwendet von PICCARD und BAUER zur Untersuchung des Sauerstoffs.

steht auch der Aussenmeniskus an einer bestimmten Stelle. Diese Stellung der Menisken heisse ihre Ausgangsstellung. Beim Erregen des Magneten sinkt der Feldmeniskus, während der andere steigt. Nun hebt man den Aussenschenkel soweit, bis der Aussenmeniskus wieder an seinen Ausgangsort in bezug auf das Rohr zurückgekehrt ist; dann steht auch der Feldmeniskus wieder an seiner Ausgangsstelle, da sich das Volumen des U-Rohres beim Biegen nur unwesentlich geändert hat*). Der Aussenmeniskus steht in dieser Stellung absolut um den Hub des Aussenschenkels höher als in der Ausgangsstellung vor dem Erregen des Feldes, während der Feldmeniskus an seine Ausgangshöhe zurückgekehrt ist. Der Hub des Aussenschenkels gibt also die magnetische Steighöhe.

Ein am Aussenschenkel befestigtes und mit ihm bewegliches Mikroskop dient zur Beobachtung des Aussenmeniskus; man kontrolliert damit die Stellung des Aussenmeniskus. Es heisse deshalb das Kontrollmikroskop. Ein zweites Mikroskop dient der Ablesung der absoluten Höhe des Aussenschenkels. Es ist an fester Unterlage angeschraubt und bewegt sich nicht. Ich nenne es Ablesemikroskop. Es visiert eine Skala, die mit dem Aussenschenkel fest verbunden ist.

Der Gang einer Steighöhenmessung ist kurz der folgende:

Durch sorgfältiges Regulieren der Höhe des Aussenschenkels bringt man den Aussenmeniskus in seine Ausgangsstellung in der Feldmitte des Kontrollmikroskopes. In dieser Stellung liest man die Höhe des Aussenschenkels durch das Ablesemikroskop an der Skala ab. Nun schaltet man das Magnetfeld ein und hebt den Aussenschenkel, bis der Aussenmeniskus wieder in der Fadenkreuzmitte des Kontrollmikroskopes gesehen wird. In dieser Stellung liest man nochmals die Stellung des Aussenschenkels ab. Darauf senkt man den Aussenschenkel in die frühere Lage und schaltet das Feld aus. Der Meniskus erscheint wieder im Mikroskopfeld, und man reguliert die Höhe bis er wieder das Fadenkreuz halbiert. Man liest wiederum die Höhe des Aussenschenkels ab. Durch Subtraktion der Höhe des Aussenschenkels bei eingeschaltetem Feld vom Mittel derjenigen ohne dasselbe ergibt sich die magnetische Steighöhe.

Daraus berechnet sich nach angegebener Formel (7)

$$\chi = \frac{2g \cdot h}{H^2} \cdot \frac{\delta_{20^\circ}}{\delta_t} .$$

*) Die geringe Volumveränderung wird später berücksichtigt. Siehe die Fehlerrechnung.

Es wurden nun die Steighöhen h bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus $\chi(t)$ berechnet. Es folgt dann, da das Wasser im Basisstück die Temperatur 20° behält:

$$\frac{\chi_t}{\chi_{20^\circ}} = \frac{h_t}{h_{20^\circ}} \cdot \frac{\delta_{20^\circ}}{\delta_t}. \quad (8)$$

Die Beobachtung des Meniskus verlangt grosse Genauigkeit. Beleuchtet man ihn mit einer punktförmigen Lichtquelle und beobachtet durch das der Lichtquelle gegenübergestellte Mikroskop, so sieht man bei geeigneter Einstellung am Meniskusrand Beugungsstreifen. Der erste Streifen ist farblos und scharf; er gestattet eine genaue Einstellung in die Fadenkreuzmitte. Das Fadenkreuz wird dabei vorteilhaft so gestellt, dass die Fäden mit der Horizontalen Winkel von 45° bilden.

Empfindlichkeit der Methode und Fehler der Einstellung und Ablesung.

Unter Empfindlichkeit sei die kleinste Denivellierung verstanden, welche noch mit Sicherheit feststellbar ist. Erzeugt das Magnetfeld eine Niveaudifferenz h , so verteilt sich diese auf die Meniskusverschiebungen in beiden Rohrschenkeln im umgekehrten Verhältnis ihrer Querschnitte. Es ist von Vorteil, den Aussenmeniskus klein gegenüber dem Feldmeniskus zu wählen, damit der Hauptanteil der Denivellation im Aussenschenkel stattfindet, wo beobachtet wird. Bei meiner Anordnung betrug das Verhältnis der Meniskusquerschnitte $1 : 4$, so dass $\frac{4}{5}$ der gesamten Denivellation beobachtet wurden. Die kleinste feststellbare Niveaudifferenz beträgt dann $\frac{5}{4}$ der kleinsten durch das Mikroskop noch auflösaren Länge. Diese Empfindlichkeit ist aber praktisch nicht erreichbar wegen der Erschütterungen, welche stets kleine Niveau-schwankungen erzeugen.

Begeht man in der Beobachtung des Aussenmeniskus den Fehler f , so gibt dies einen Fehler der Hubhöhe um $\frac{5}{4}f$. Dieser Einstellungsfehler beträgt 1μ , wie Einstellungsversuche gezeigt haben.

Die Stellung des Aussenschenkels wird an der Skala, einem Präzisionsmasstab von Zeiss aus Glas, abgelesen. Dieser Massstab ist in $\frac{1}{10}$ mm eingeteilt; 1 Teilstrich entspricht 10 Skalenteilen des Okularmikrometers. $\frac{1}{10}$ Teilstrich ist noch gut schätzbar und entspricht 1μ des Masstabes. Der Ablesefehler beträgt nicht mehr als 1μ . Einstell- und Ablesefehler ergeben zusammen nicht mehr als 2μ . Dies entspricht auch der Streuung der Einzel-

resultate der ausgeführten Steighöhenmessungen. Da diese Fehler nicht systematisch sind; beträgt bei Serien von 10 Messungen der mittlere Fehler nur noch $\frac{2}{3} \mu$. Bei der verwendeten Feldstärke von 30,000 Gauss ist die Steighöhe von Wasser etwa 3,3 mm, so dass der mittlere relative Fehler $0,2\%$ beträgt.

II. Teil. Die technische Ausführung der Methode.

Das U-Rohr.

Es wurde ein U-Rohr mit einem 120 cm langen Basisstück verwendet. Dieses Rohr wurde nahe am Feld-Schenkel mit zwei Zwingen an einer starken, horizontalen Messingschiene festgeklemmt. Der andere Rohrschenkel war an einem Schlitten befestigt und konnte durch eine Mikrometerschraube senkrecht auf- und abbewegt werden. Fig. 1 gibt eine Übersicht der Anordnung. Die Axe der Magnetpole ist in *M* normal zur Papierebene zu denken. *Sch* ist die starke Messingschiene, worauf mit den Zwingen *Z* das U-Rohr befestigt ist. *U* sind die Überflusseinrichtungen, wie sie von PICCARD zur Meniskusreinigung eingeführt worden sind; *G* sind die Gasräume über denselben. Die Rohrleitungen *H₁* und *H₂* dienen der Zu- und Ableitung des Wasserstoffs, welcher über das Wasser gefüllt wird. Der Rohransatz *W* dient zur Ableitung des Überflusswassers. *V* ist der Wassereinlass, welcher durch die beiden in Serie geschalteten Hahnen *A* verschlossen werden kann. *H₁*, *H₂* und *W* sind symmetrisch an beide U-Rohrschenkel angeschlossen und haben je ihre Zuführung in der Mitte. Diese Leitungen konnten nach Bedürfnis durch Quetschhahnen verschlossen werden. *S* bedeutet den Schlitten (Schlitten und Mikrometer-schraube stammen von einem Mikrotom); er trägt einen Haltearm *T*, welcher den Aussenschenkel mittels der Schelle *R* trägt. *K₁* ist das Kontrollmikroskop und *K₂* das Ablesemikroskop (Fig. 1).

Das U-Rohr bestand aus Glas. PICCARD⁽²⁾ hat gefunden, dass Wasser, welches längere Zeit in seiner Glasapparatur aufbewahrt worden war, keine wesentliche Änderung des Magnetisierungskoeffizienten zeigte. Für jede Messerie habe ich aber doch frisches Wasser eingefüllt, so dass nur minime Mengen Glas im Messwasser gelöst waren, deren Einfluss nicht in Betracht fallen kann. Glas eignet sich auch sonst gut zu diesem Zweck wegen seiner leichten Reinhaltung und seiner elastischen Eigenschaften. (Noch besser wäre natürlich Quarz, wenn Quarzrohre gut kalibriert werden könnten, was aber leider nicht der Fall ist.

Der Inhalt des verwandten U-Rohres betrug 75 cm^3 . 1° Temperaturerhöhung bewirkte also bei 20° schon eine Volumvermeh-

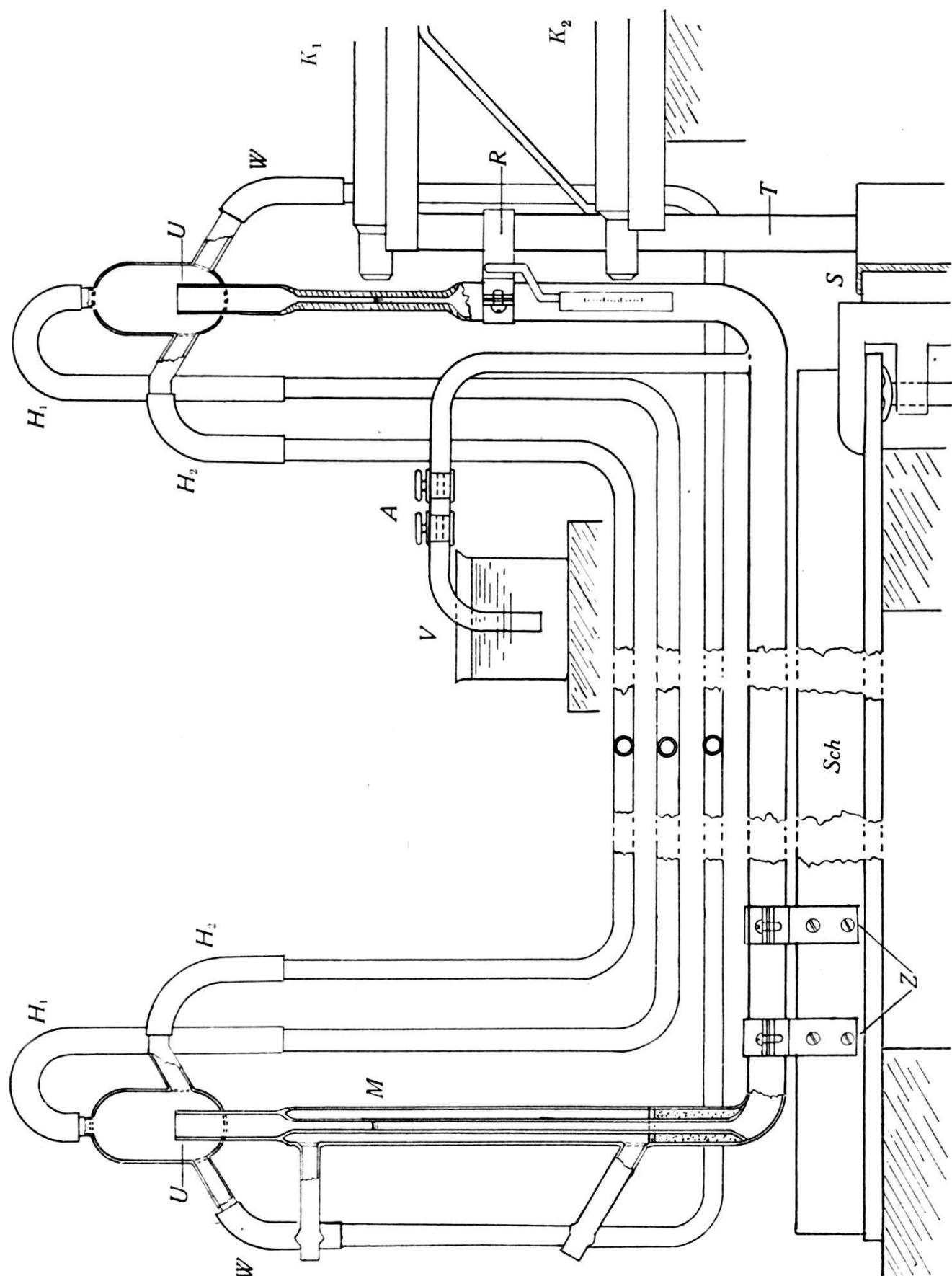


Fig. 1. Das montierte U-Rohr (halbschematisch).

rung um $0,015 \text{ cm}^3$. Die Summe der beiden Meniskusquerschnitte war $0,15 \text{ cm}^2$. Die Volumveränderung bei 1° Temperaturschwankung betrug also schon 1 mm. Es war deshalb unumgänglich notwendig, das Basisstück des U-Rohres, welches bei weitem den grössten Teil des Volumens ausmachte, mit einem Wärmeschutz zu bekleiden. Es wurde mit einer Papierhülse umgeben und Kapok in diese eingestopft. Es gehen dann nur ganz langsame Temperaturschwankungen darin vor, welche die Messungen in keiner Weise mehr stören, da ihre Wirkung durch die Kreuzung der Messungen aufgehoben wird.

Diese Temperaturempfindlichkeit hätte vermindert werden können durch eine Verkleinerung des Querschnittes der Basis gegenüber dem der Schenkel. Dies ist aber nicht tunlich wegen der daraus resultierenden Verlangsamung der Eigenschwingung der Flüssigkeit im Rohre. Eine langsame Schwingung hätte beim Einstellen des Meniskus zu Fehlern Anlass gegeben.

Um beim Bewegen des Aussenschenkels ein regelmässiges Laufen des Schlittens zu erreichen, war eine besondere Einrichtung nötig. Sie bestand aus einem kleinen Hebel, welcher auf der einen Seite gegen eine Stahlfeder drückte und nach der andern schräg nach unten gegen den Aussenschenkel abgestützt war. Beim Heben des Schenkels gelangte der Hebel in horizontale Lage, er stiess die Stahlfeder zurück und drückte andererseits gegen den Rohrschenkel. Dadurch wurde das Einwärtsneigen des Aussenschenkels beim Heben verhindert und ein gleichmässiges Laufen des Schlittens bewirkt.

Der Thermostat und die Warmwassereinrichtung.

Die Temperatur im Thermostaten wurde durch Thermometer, welche in Erweiterungen in den Wasserzuführungen eintauchten, bestimmt. Für die Auswertung der Messungen wurden die Angaben der Thermometer korrigiert, indem die Thermometer in genau der gleichen Stellung mit den Angaben eines zwischen sie eingeschalteten Präzisionsthermometers verglichen wurden. Dabei tauchte das Präzisionsthermometer vollständig in Flüssigkeit, so dass der Fehler der Fadentemperatur der Gebrauchsthermometer auch eliminiert wurde.

Hätte man nun den Feldschenkel bis unten an den Knick geheizt, so hätte die Erwärmung auf das Wasser in der Basis übergegriffen. Bei Temperaturschwankungen hätte dies zu Verschiebungen des Aussenmeniskus geführt. Um dies zu vermeiden, wurde das Doppelrohr zwar bis an den Knick geführt, um den

Querschnitt des Feldschenkels nicht durch eine Lötstelle zu verändern, aber die Wasserzirkulation vom untersten Teil ferngehalten, indem der Wassereinfluss erst etwa 7 cm über dem Knick angesetzt und der blinde Teil mit Sand gefüllt und mit Gips überschichtet wurde.

Das Thermostatwasser wurde einem grossen Zinkkessel von 70 Liter Inhalt entnommen. Dieser Kessel war durch eine 15 cm dicke Schicht Kapok allseitig isoliert. Ein Tauchsiedersystem diente zum Anheizen des Wassers. Es bestand aus auf Marmorplatten aufgewickeltem Chromnickeldraht. Dieser berührte direkt das Wasser; die schwache Elektrolyse störte nicht, da Wechselstrom verwendet wurde. Dieser Tauchsieder vertrug ohne Schaden eine Belastung mit 4 Kw. Damit konnte das Wasser in etwa 2 Stunden zum Sieden gebracht werden. Von oben tauchte noch ein Rührer in den Kessel zum tüchtigen Durchmischen des Wassers. Die Temperatur im Thermostaten konnte damit bei einer Temperatur von 95° während 20 Minuten noch auf etwa 1° konstant gehalten werden. So lange dauerte eine Serie von 12 Steighöhenmessungen. Für die Messungen bei tiefer Temperatur diente der selbe Wasserspeicher. Für die Temperaturen um 0° wurde das Kühlwasser einem mit Eis beschickten kleineren Behälter entnommen. Ein besonderer Kessel von etwa 10 Liter Inhalt lieferte stets das 20° -Wasser. Diese Reservoir waren auf einer Galerie 3 m über dem Laboratorium aufgestellt.

Das Magnetfeld.

Es stand mir der grosse Elektromagnet des Physiklaboratoriums der Ecole polytechnique der Universität Brüssel zur Verfügung. Dieser Magnet ist nach dem Weiss'schen Typ gebaut. Die Spulen bestehen aus wasserdurchflossenen Kupferrohr und die Polschuhe sind kegelstumpfförmig und auswechselbar. Die Poldistanz lässt sich genau regulieren. Der vorderste Teil der Polschuhe besteht aus einer Kobaltlegierung, deren Sättigungsmagnetisierung um 11% höher ist als die des Eisens. Der Magnet ruht auf einem fahrbaren Fuss und kann um eine vertikale Achse gedreht werden. Mit Hilfe eines grossen Handrades kann man ihn hinauf- und hinunterschrauben.

Um ein starkes und doch im Zentrum möglichst homogenes Feld zu erzeugen, mussten die Stirnflächen der Kegelstumpfpole und der Polabstand geeignet aufeinander abgepasst werden. Ich bediente mich hierzu der Kurven von FORRER⁽³⁾, welche für irgendeinen Magneten von Weiss'schem Typus anwendbar sind.

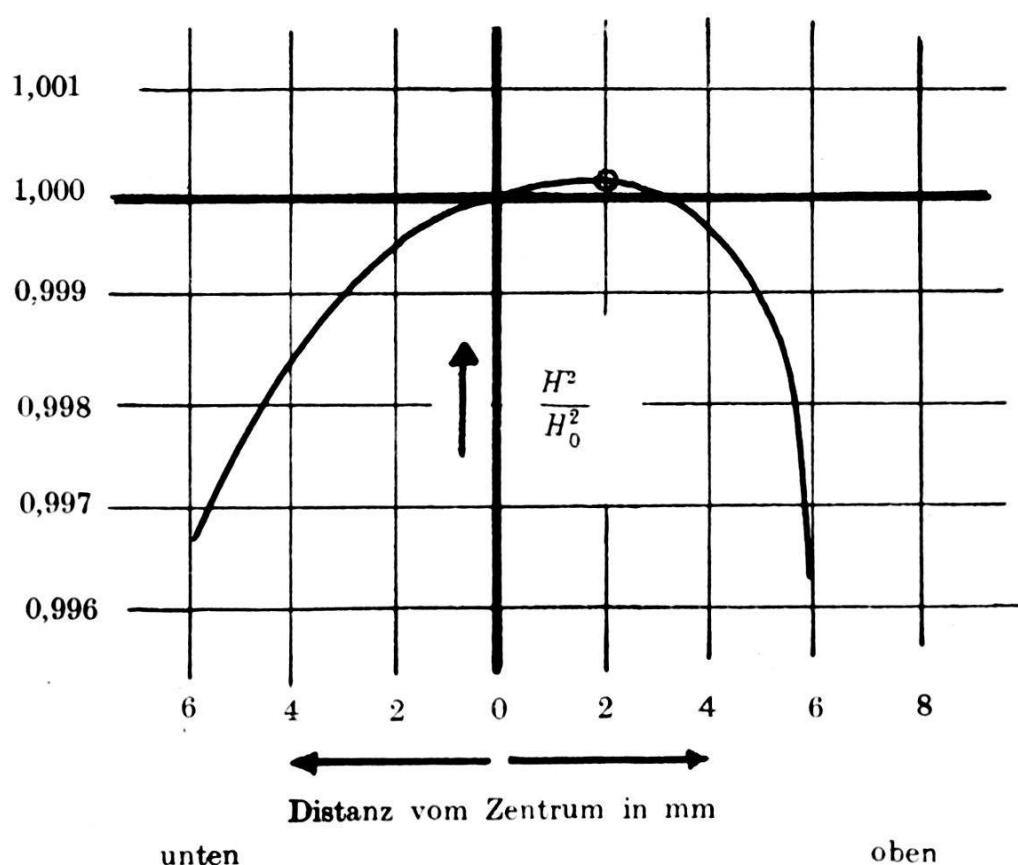


Fig. 2. Feldverlauf in der Feldmitte.

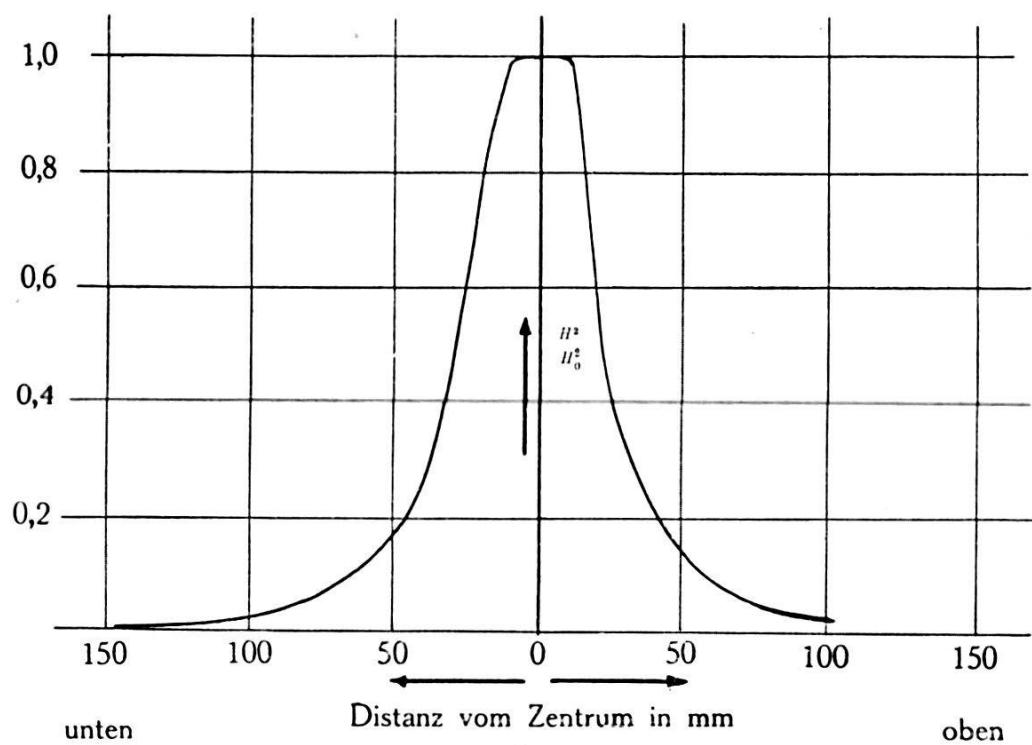


Fig. 3. Feldverlauf.

Alle darin angegebenen Masse sind in relativen Werten angegeben und können nach einem Ähnlichkeitssatz Lord KELVINS auf alle ähnlichen Systeme angewandt werden. Aus diesen Kurven ergibt sich, dass der verwandte Elektromagnet für einen Stirnflächen-durchmesser von 3 cm bei einem Polabstand von 10 mm und einer Belastung mit 100,000 Amp.-Windungen ein im Zentrum homogenes Feld von 30,000 Gauss gibt.

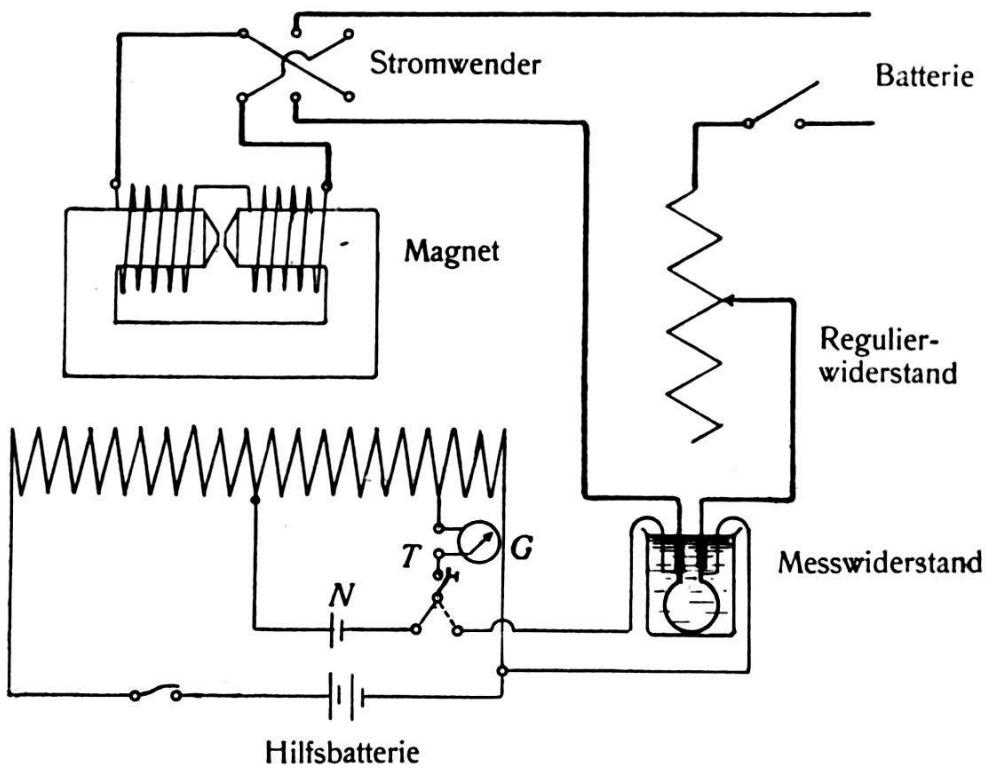
Den Verlauf des Feldes habe ich mit der gleichen Apparatur wie die Messungen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Es genügte die Kenntnis dieses Verlaufes längs einer senkrechten Geraden durch die Feldmitte, um zu bestimmen, mit welcher Genauigkeit der Feldmeniskus stets an die gleiche Ausgangsstelle gebracht werden musste, ohne dass Fehler entstanden. Fig. 2 zeigt die Topographie des Feldes in der Feldmitte. Man sieht, dass an der Stelle des Meniskus O das Feld so homogen war, dass Verschiebungen desselben um 1 mm noch kein $\frac{1}{4} \text{ \%}$ Abweichung ergeben konnten. Die Einstellung geschah auf etwa 0,2 mm genau.

Die Kenntnis des Feldes war auch nötig an den Stellen, wo wegen des Temperaturgradienten das Messwasser inhomogen war. Dies betrifft besonders die Stelle, wo das temperierte Wasser im Feldschenkel an das kalte Wasser in der Basis grenzte. Die Feldmessungen wurden deshalb ausgedehnt bis zu 16 cm von der Feldmitte. Diese Feldaufnahme geschah in der Weise, dass die Steighöhe von Wasser gemessen wurde, wenn der Feldmeniskus sich an den zu untersuchenden Orten befand. Dazu diente immer derselbe Apparat. An die tiefsten Stellen konnte aber damit der Meniskus nicht gebracht werden. Dort wurde in einem einfachen U-Rohr die Steighöhe einer Eisenchloridlösung gemessen. Die dabei gefundenen Werte wurden an die Messungen mit Wasser angeschlossen, indem sich die beiden Messgebiete überlappten.

Die Kenntnis des Absolutwertes der Feldstärke war nicht erforderlich; es genügte, sie bei allen Messungen konstant zu halten. Bei konstanter Temperatur ist aber die Feldstärke eines nahe zur Sättigung erregten Elektromagneten durch die Stromstärke allein bestimmt.

Die Konstanz des Erregerstromes wurde dadurch erreicht, dass der Spannungsabfall, den er an einem festen Widerstand erzeugte, durch Regulierwiderstände konstant gehalten wurde. Dieser Spannungsabfall wurde in einem kleinen Kompensationsapparat indirekt mit der elektromotorischen Kraft eines Normal-elementes verglichen. Fig. 4 zeigt das Schaltschema dieser Anlage. Diese indirekte Methode schützt das Normalelement vor

Überlastungen, da der einmal einregulierte Hilfsstrom wochenlang nahezu konstant blieb und nur kleiner Korrekturen bedurfte. Normalelement und Kompensationsapparat hatte ich selbst hergestellt. Das Normalelement wurde mehrmals in Abständen von einigen Monaten nachgemessen. Eine Veränderung, welche die Messgenauigkeit von 1% überschritten hätte, konnte nicht bemerkt werden. Da die Apparatur bei jeder Messung geeicht wird mit Wasser von 20° , so wird übrigens das Resultat nicht gefährdet



G: Galvanometer

T: Taste

N: Normalelement

Fig. 4. Schaltung des Magneten und des Kompensationsapparates.

durch eine langsame Veränderung des Elementes. Es wurde durch eine Papierhülse vor Licht und Wärme geschützt. Die Widerstände des Kompensationsapparates bestanden aus isoliertem Konstantandraht unter einer Paraffinschicht. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von $1,4 \cdot 10^{-8}$ Amp. Damit konnte der Magnetstrom auf $0,04\%$ seines Wertes reproduziert werden. Diese Genauigkeit genügte vollständig, weil der Magnet bis nahe an seine Sättigung erregt wurde, wo einer kleinen Variation des Stromes nur noch eine sehr kleine Änderung des Magnetflusses entspricht. DEVAUD⁽¹²⁾ hat beim Arbeiten

mit einem ähnlichen Magneten unter analogen Verhältnissen gefunden:

$$\frac{dH}{dH} : \frac{di}{i} = 1:10.$$

Ich habe für den verwandten Magneten bei einer Belastung mit 100 Amp. erhalten:

$$\frac{dH^2}{H^2} : \frac{di}{i} = 1:5 \quad \text{also auch} \quad \frac{dH}{H} : \frac{di}{i} = 1:10.$$

Die Konstanthaltung des Erregerstromes war übrigens dadurch erschwert, dass die Vorschaltwiderstände sich leicht erwärmen. Nach längerem Arbeiten mit derselben Apparatur konnte ich aber die zu erwartende Stromvariation zum voraus abschätzen, so dass seine Einregulierung keine Schwierigkeiten mehr machte.

Der Strom wurde den grossen Batterien des Instituts entnommen.

Die Atmosphäre über dem Messwasser im U-Rohr.

Als magnetisch neutrales Gas über dem Wasser diente Wasserstoff. Er wurde einem Kipp'schen Apparat entnommen und zur Reinigung von organischen Verunreinigungen und Arsenwasserstoff zuerst durch eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat geleitet. Solcher Wasserstoff enthält aber oft Spuren von Luft, welche durch die Säure des Kipp'schen Apparates hineindiffundiert ist. Ein Luftgehalt von 2% fälscht aber die Messung von χ_{H_2O} um 0,1%. Daher wurden Absorptionsflaschen mit Kupferspänen in der bekannten Lösung von Ammoniak und Ammoniumkarbonat in Wasser eingeschaltet. Der durchgeleitete Wasserstoff passierte weiter eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure und Kupfersulfat. (Das CuSO₄ diente als Indikator für die Sättigung mit NH₃.) Zuletzt wurde der Wasserstoff in destilliertem Wasser gewaschen und gelangte dann, mit Wasser gesättigt, in das U-Rohr. Für die höhern Temperaturen musste bei der Auswertung der Steighöhenmessungen dem Wasserdampfgehalt des Wasserstoffs Rechnung getragen werden. Die anzubringende Korrektur beträgt aber bei 100° nur 0,4% des Resultates.

Das Messwasser.

Verschiedene Forscher haben gefunden, dass die natürlichen Verunreinigungen des Leitungswassers die Suszeptibilität desselben nicht wesentlich beeinflussen. In der Tat bestehen sie

meist aus Stoffen, welche selbst Magnetisierungskoeffizienten von gleicher Größenordnung wie das Wasser haben. Um aber vor allen möglichen Beimengungen sicher zu sein, habe ich es doppelt destilliert in Apparaten, welche ganz aus Pyrexglas bestehen. Dieses Glas ist weniger wasserlöslich als die gewöhnlichen Gläser. Das Pyrexglas enthält allerdings etwas Eisenoxyd. Bei einer einstündigen Behandlung mit Wasserdampf bei 100° lösen sich aber

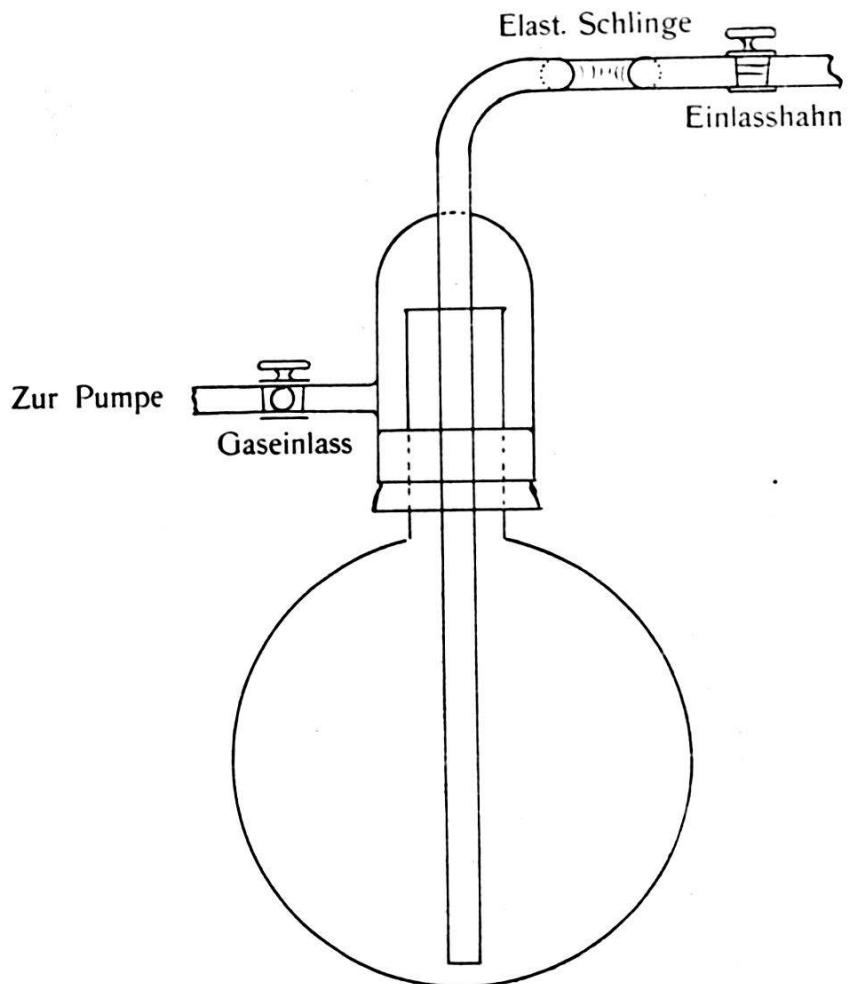


Fig. 5. Abkochkolben.

nur etwa 10 mg Glas aus einem Halbliterkolben, woraus sich aus dem von der Fabrik angegebenen Fe-Gehalt ausrechnen lässt, dass das gelöste Fe keinen grösseren Fehler als $0,01\%$ bewirken kann. Feste ferromagnetische Bestandteile aus dem Staub der Luft stören bei der Steighöhenmethode nicht, da sie durch das Magnetfeld sofort an der Rohrwandung niedergeschlagen werden.

Besonders wurde ferner auf Luftfreiheit des Wassers geachtet. Die ersten Versuche geschahen mit gewöhnlichem, destilliertem Wasser. Es zeigte sich aber, dass die Steighöhenmessung nach

einer Erwärmung systematisch um $0,5 - 1\%$ höhere Werte ergab. Ich habe dann das Wasser vor Einfüllung in das U-Rohr ausgekocht und unter Wasserstoff abkühlen lassen. Damit wurden bessere Resultate erhalten; aber die Verwendung von Kork- oder Gummistopfen beim luftdichten Verschliessen des Kochgefäßes führte oft zu Kapillarstörungen. Selbst durch Abkochen unter Vakuum wurde diese Schwierigkeit nicht vollständig behoben. Die Verwendung von Stopfen oder gefetteten Schliffen im Hals des Abkochkolbens ist nämlich deswegen zu vermeiden, weil beim Kochen sich Wasser daran kondensiert, Fett und Gummi löst und dann beim Abtropfen das Wasser verunreinigt. Ich habe deshalb eine Überwurfglocke aus Glas geblasen (Fig. 5), welche über den Hals des Kolbens gestülpt wurde. Die Dichtung geschah durch einen Gummiring um den Kolbenhals. Die Gas- und Pumpleitung setzte ich auf der Seite der Glocke, unterhalb des Niveaus der Kolbenöffnung an. Das an der Glockenwand und am Gummi kondensierte Wasser wurde so immer weggepumpt. Unter Wasserstrahlpumpenvakuum wurde nun das Wasser so lange gekocht, bis etwa $\frac{1}{5}$ des Inhalts verdampft war; dann wurde H_2 eingesetzt. Durch den Kopf der Überwurfglocke war ein Glasrohr durchgeführt, welches einerseits in den Grund des Kolbens und andererseits über eine angeblasene, elastische Rohrschlinge zu den Einlasshähnen in das U-Rohr führte. Durch Wasserstoffüberdruck im Kochkolben konnte das Wasser in das U-Rohr hinübergedrückt werden. Da im U-Rohr selbst stets eine H_2 -Atmosphäre unterhalten wurde, war jeder Kontakt des ausgekochten Wassers mit Luft vermieden und jede Berührung mit Gummi oder Fett verhindert. Die erwähnte elastische Glasrohrschnalle gestattete das Ansetzen und Abnehmen des Kochkolbens, ohne durch die dabei auftretenden Bewegungen das Glasrohr zu brechen. Während der Messungen wurde der Kolben weggenommen und die Glocke frei hängen gelassen. Sie übte eine konstante Kraft auf das Messrohr aus und störte seine Bewegung in keiner Weise. Diese Methode gab gute Resultate.

Die kapillaren Störungen und ihre Bekämpfung.

Es ist wichtig, dass das U-Rohr vollständig fettfrei, und dass das Wasser, wie erwähnt, vor jeder Berührung mit Fett oder Gummi bewahrt ist. Das U-Rohr wird am besten mit heißer, dunkler Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in schwach verdünnter H_2SO_4 gereinigt und mit aqua dest. gespült. Nach dieser Reinigung darf

man das Rohr inwendig nicht mehr trocknen lassen, sondern muss es bis zu baldigem Gebrauch immer unter Wasser halten. Sobald nämlich die Rohrwand einmal trocken war, benetzt das Wasser die Glaswand nicht mehr so vollkommen, und man hat kapillare Störungen. Aus demselben Grunde ist es nötig, dass das Gas über dem Wasser feucht ist. Bei höherer Temperatur ist aber der Partialdruck des Wasserdampfes höher als bei 20° , und die Gefahr des Trocknens der Glaswand besteht, obwohl der eingeleitete H_2 feucht war. Dem wirkt aber ein anderer Vorgang entgegen. Bei höherer Temperatur setzt nämlich eine Destillation des Wassers ein. Es verdampft unten beim Meniskus, steigt in die Höhe und kondensiert sich im obersten, kühleren Teil. Das Kondensat läuft dann der Wand entlang herunter und hält sie so benetzt.

Dieses Herunterfliessen geschieht aber bei nicht ganz sauberer, frisch gereinigter Glaswand nicht ganz kontinuierlich, sondern in ruckweisem Tropfen. Eine zuverlässige Einstellung der Meniskushöhe ist dann nicht möglich, und schlechte Resultate sind unausbleiblich. Erst nachdem dies klar erkannt war, konnte ich auch bei hohen Temperaturen gute Messungen machen, indem ich das Rohr vor jeder Mess-Serie frisch reinigte.

Oberhalb 95° konnten aber auch so die Schwankungen der Messungen nicht verhindert werden. Sie stammen grossenteils aber von der Volumverminderung durch Verdampfung. Auf Messungen über 95° musste verzichtet werden.

III. Teil. Die Messungen, Fehler, Korrekturen und Resultate.

Der Gang einer Messung von $\frac{\chi_t}{\chi_{20^{\circ}}}$.

Vorbereitung.

Heizung des Thermostatwassers im grossen Kessel einschalten.

Destillation des Messwassers in Gang setzen.

Steigrohr mit $K_2Cr_2O_7$ und aqua dest. reinigen.

Mehrmaliges Spülen des Rohres mit aqua dest. und abwechselungsweise Entleeren durch Verdrängung des Wassers durch H_2 .

Füllen mit reinem Wasser.

Einregulieren des Kompensationsapparates und des Magnetstromes.

Das frisch destillierte Wasser im Vakuum abkochen und nachher ins U-Rohr einfüllen.

Menisken überfliessen machen zur Reinigung. Senken der Menisken durch Wasserauslass, bis sie an ihren Ausgangsorten für die Steighöhenmessung stehen.

Kontrolle des Standes des Feldmeniskus; wenn nötig Einstellung des Magneten in richtige Höhe.

Warten bis der anfängliche Gang der Menisken verschwunden ist.

Inzwischen Auffüllen des kleinen Wasserreservoirs mit Wasser von 20° .

Wenn das Wasser im grossen Kessel auf gewünschter Temperatur, dann Abstellen der Heizung und Rühren.

Nachregulieren der Menisken und der Magnethöhe.

Steighöhenmessung.

Öffnen des Hahnen des kleinen Reservoirs; Wasser von 20° umspült den Feldschenkel.

10 Steighöhenmessungen bei 20° .

Abstellen des 20° -Wassers und Öffnen des Hahnen des grossen Kessels.

Thermostat durchflossen von Wasser der Temperatur t .

Warten bis Temperatur stationär.

Einstellen der Menisken in ihre Ausgangsstellungen; Regulieren des Magneten.

10 Steighöhenmessungen bei der Temperatur t ; öfters Ablesen der Temperatur des Thermostaten.

Dann wieder Wasser von 20° durch den Thermostaten fliessen lassen und 10 Messungen bei 20° .

Auswertung der Steighöhenmessungen.

Die drei Serien von Messungen geben einen Wert für

$$\frac{\chi_t}{\chi_{20^{\circ}}}.$$

Jeder auf solche Weise erhaltene Wert ist also unabhängig von allen andern. Nur in einigen wenigen Fällen (bei tiefen Temp.) wurde das Messwasser zwischen 2 Messungen (je 3 Serien) nicht gewechselt. Bevor definitive Messungen gemacht werden konnten, brauchte es zahlreiche Vorversuche, welche aber qualitativ dasselbe Ergebnis hatten, wenn sie auch untereinander um einige Promille abwichen.

Die Messresultate.

Fig. 6 zeigt eine Übersicht über sämtliche Messungen, die gemacht wurden. Fig. 9 gibt die Resultate der definitiven Messungen. Als solche wurden bezeichnet alle Messungen seit dem 6. IV. 1930 und sämtliche Messungen unterhalb 60° seit dem 22. III. 1930. Dies geschah aus folgenden Gründen:

Seit dem 22. III. wurden die Messungen mit unter Vakuum in der angegebenen Weise abgekochtem Wasser gemacht. Bei

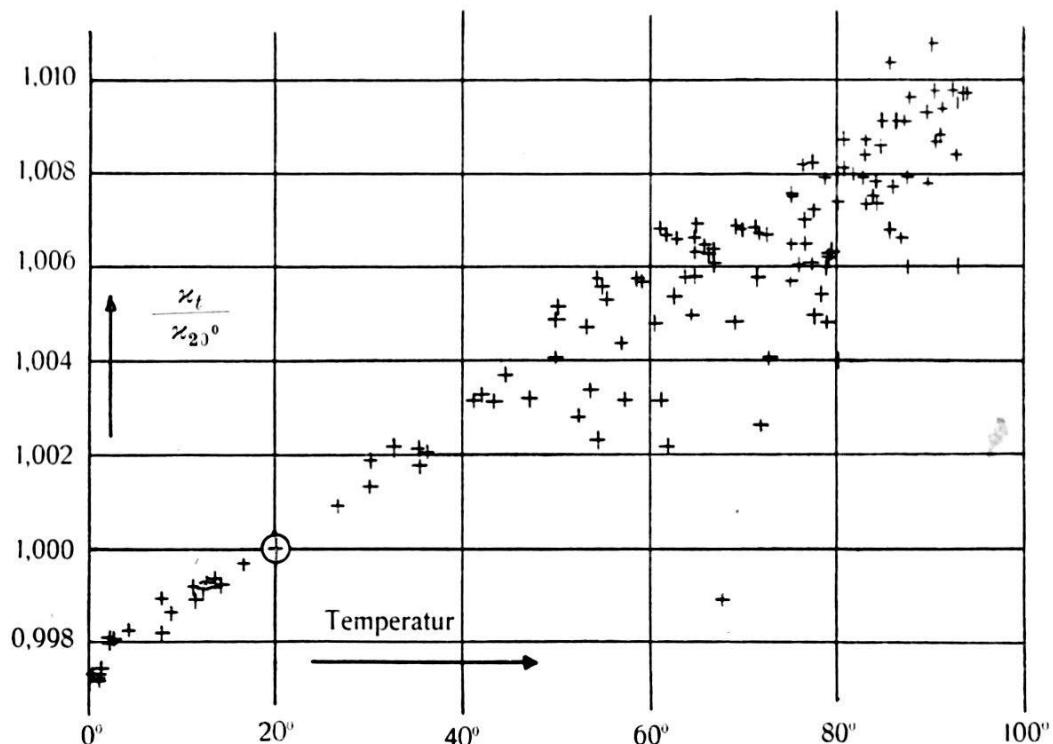


Fig. 6. Verlauf des Magnetisierungskoeffizienten von Wasser.
(Resultate aller Messungen, nicht korrr.)

hohen Temperaturen war aber noch eine Streuung der Resultate von etwa 2% vorhanden. Durch jedesmal frisches Reinigen des Rohres konnte schliesslich auch oberhalb 60° die Streuung der Resultate auf 1% herabgesetzt werden; dies sind die Messungen seit dem 6. IV.

Unter den definitiven Werten befinden sich nun aber zwei, welche um $1\frac{1}{2}\%$ aus der Reihe der übrigen fallen. (Sie sind in Fig. 9 eingeklammert.) Diese wurden am gleichen Tage erhalten. Das U-Rohr war nach einer Reparatur neu installiert worden. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass der Fehler von einer seitlichen Verschiebung des Feldmeniskus herrührte*).

*) Der Glasbläser hatte den Feldschenkel um 0,3 mm dünner gemacht.

bald nämlich das seitliche Spiel des Feldschenkels verhindert wurde, ergaben sich wieder die früheren Resultate. Die beiden Werte sind ein Schönheitsfehler, sie können aber die Richtigkeit der übrigen Resultate nicht in Frage stellen. Sie wurden daher bei der Auswertung der Resultate nicht berücksichtigt.

Die Messfehler.

Man hat zu unterscheiden zwischen zufälligen Fehlern, welche sich beim Mitteln über eine grosse Anzahl Beobachtungen aufheben, und systematischen, welche jede Beobachtung in gleicher Weise fälschen und daher auch ihr Mittel beeinflussen.

Die zufälligen Fehler sind nicht sehr zu fürchten, da man durch Häufen der Beobachtungen jede gewünschte Genauigkeit erreichen kann. Wichtig aber ist das Aufsuchen der systematischen Fehler und das Anbringen von Korrekturen.

Die graphische Darstellung der Messresultate zeigt, dass die zufälligen Fehler bei Temperaturen unter 40° etwa $0,2\%$, bei höhern Temperaturen bis zu etwa 1% betragen. Temperaturvariationen, Inkonstanz des Magnetfeldes; Fehler in der Stellung des Meniskus, kapillare Störungen, Einstell- und Ablesefehler sind wohl die wichtigsten zufälligen Fehler.

An systematischen Fehlern kommen folgende in Betracht: Volumveränderung des U-Rohres beim Biegen, Barometerkorrektur, Sauerstoffgehalt des H_2 , Feuchtigkeit desselben, Unreinheit des Wassers, inhomogene Temperatur desselben, Fehler der Temperaturmessungen.

Die Volumveränderung des U-Rohres beim Biegen.

Beim Biegen des Rohres verändert sich sein Volumen etwas. Die Steighöhe wird dadurch ein wenig gefälscht.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Frage wurde der Feldschenkel abgeschnitten, an der Schnittstelle das freie Rohrende mit einem Stopfen verschlossen und, wie bei der Messung einer Steighöhe, der Aussenschenkel auf- und abbewegt. Dabei verschob sich der Aussenmeniskus vor dem Kontrollmikroskop fast linear mit dem Hub des Aussenschenkels. Diese Meniskusbewegung betrug $2,5\%$ der Hubhöhe. Ich habe festgestellt, dass diese Bewegung nicht von der Stellungsänderung des Meniskus zur Beleuchtungslampe, noch von einer Bewegung des Mikroskops gegen den Aussenschenkel, noch einer eventuellen Formänderung

des Meniskus oder vom hydrostatischen Druck auf den Stopfen herrühren kann. Sie muss der Volumänderung des Rohres zugeschrieben werden. Dann verteilt sie sich aber im Falle einer Steighöhenmessung, wo beide Schenkel vorhanden sind, auf beide Menisken. Da der Feldschenkel viermal so grossen Querschnitt hat wie der Aussenschenkel, macht die Niveauverschiebung nur noch 0,5% des Hubes aus.

Aus der Beobachtung, dass die Volumänderung fast proportional dem Hub ist, folgt, dass bei der Berechnung von $\frac{\chi_t}{\chi_{20^0}}$ der Fehler in den absoluten Steighöhen herausfällt. Im Ausdruck für $\frac{\chi_t}{\chi_{20^0}}$ (Formel 8) kommt ja nur das Verhältnis der Steighöhen vor. Sei h' der abgelesene Wert und c eine Proportionalitätskonstante, so folgt aus der Linearität des Fehlers:

$$h_t = h_t' + c \cdot h_t' = h_t' (1 + c)$$

$$\frac{h_{20}}{h_{20}} = \frac{h_t'}{h_{20^0}}$$

also:

$$\frac{\chi_t}{\chi_{20}} = \frac{h_t'}{h_{20^0}} \cdot \frac{\delta_{20^0}}{\delta_t}.$$

Die Proportionalität des Fehlers ist so gut erfüllt, dass der verbleibende Fehler 0,05% nicht überschreiten kann.

Dieses Resultat sagt, dass die beschriebene Methode hauptsächlich zu relativen Messungen geeignet ist, wenn die zu vergleichenden Steighöhen wenig voneinander verschieden sind. Sie hat aber für diesen Fall den grossen Vorteil grosser Einfachheit bei grosser Empfindlichkeit.

Barometerkorrektur.

Auch die Änderung des Barometerdruckes über dem Aussenmeniskus beim Heben und Senken desselben fällt aus der Rechnung, weil auch sie proportional dem Hub ist.

Reinheit des Wassers.

Das doppelt destillierte Wasser darf als rein betrachtet werden. Der geringe Eisenoxydgehalt des Pyrexglases des Destillierapparates kann nach angegebener Überschlagsrechnung keinen grösseren Fehler verursachen als 0,01%.

Der Sauerstoffgehalt des Wassers.

Der Luftgehalt des, wie angegeben, gereinigten Wasserstoffs übertrifft 3% (Sauerstoffgehalt: 1%) jedenfalls nicht. Zur Kontrolle wurde mehrmals ein 40 cm langes, fast horizontales Absorptionsrohr eingeschaltet, welches mit frischer alkalischer Pyrogallollösung gefüllt war. Der Wasserstoff perlte in kleinen Blasen langsam durch. Man weiss, dass dann der Sauerstoff vollständig entfernt ist. Der Sauerstofffehler übertrifft also bei 95% , wo fast aller Wasserstoff durch Wasserdampf verdrängt ist, $0,2\%$ nicht.

Die Feuchtigkeit des Wasserstoffs und Umrechnung

des gemessenen $\frac{\chi_t}{\chi_{20^\circ}}$ auf Vakuum.

Die angewandten Formeln zur Berechnung von $\frac{\chi_t}{\chi_{20^\circ}}$ aus den Steighöhen gelten streng nur für Wasser im Vakuum. Der Einfluss des Wasserstoffs und des Wasserdampfs ist zwar klein, muss aber doch berücksichtigt werden. Aus Formel (5) findet man für die Steighöhe, wenn h , δ , g , H die schon benutzte Bedeutung haben, und χ die Suszeptibilität des Wassers und χ' diejenige der Gasatmosphäre sind:

$$h_t \cdot \delta_{20^\circ} \cdot g = (\chi_t - \chi'_t) \cdot \frac{H^2}{2}$$

und daraus:

$$\chi_t = \frac{2 h_t \cdot g}{H^2} \cdot \frac{\delta_{20^\circ}}{\delta_t}. \quad (7a)$$

Es genügt, Korrekturglieder erster Ordnung zu berücksichtigen. Man erhält dann aus (7a):

$$\frac{\chi_t}{\chi_{20^\circ}} = \frac{h_t}{h_{20^\circ}} \cdot \frac{\delta_{20^\circ}}{\delta_t} \cdot \left(1 + \frac{\chi'_t}{\chi_t} - \frac{\chi'_{20^\circ}}{\chi_{20^\circ}} \right).$$

Die Suszeptibilität des Wasserstoffs bei 0° ist $0,117 \cdot 10^{-9}$. Die Suszeptibilität des fiktiven Wasserdampfs bei 0° und 760 mm Hg ist: $0,584 \cdot 10^{-9}$.

Der Partialdruck des Wasserdampfes ist für die verschiedenen Temperaturen bekannt, ebenso die Dichte beider Komponenten; daraus lässt sich das Korrektionsglied:

$$\frac{\chi'_t}{\chi_t} - \frac{\chi'_{20^\circ}}{\chi_{20^\circ}}$$

berechnen. Diese Rechnung habe ich auf graphischem Wege geleistet, da mir alle nötigen Grössen aus Tabellen oder graphischen Kurven gegeben waren. Man findet die Beträge dieser Korrektur in Tab. 2.

Eine Unsicherheit derselben fällt wegen der Kleinheit der Korrektur selbst nicht in Betracht.

Tabelle 2.

t	Wsserdampf geh. in %	$\frac{x_t'}{x_t}$	$\frac{x_t'}{x_t} - \frac{x'_{20^\circ}}{x_{20^\circ}}$
0°	0,6	0,247 10^{-3}	+ 0,006 10^{-3}
20°	2,3	0,241 ,,	+ 0,000 ,,
40°	7,3	0,250 ,,	+ 0,009 ,,
60°	19,7	0,297 ,,	+ 0,056 ,,
80°	46,7	0,400 ,,	+ 0,159 ,,
100°	100,0	0,615 ,,	+ 0,374 ,,

Die Temperaturbestimmung.

Das Temperierwasser wurde kurz vor und nach dem Durchfluss durch den Thermostaten durch kleine Gefässe geleitet, in welche Thermometer eintauchten. Als Temperatur im Felde wurde das Mittel aus den Angaben beider genommen. Diese Angaben differierten bei tiefen Temperaturen gar nicht, bei 70° um etwa 0,5° und bei 95° um ungefähr 1°. Das Mittel zwischen den angezeigten Werten kann aber, da die Anordnung symmetrisch war, nicht systematisch um mehr als 0,1° bei 70° und 0,2° bei 95° von der Temperatur im Felde abweichen.

Die Thermometer wurden in der gleichen Lage mit einem von der P.T.R. geprüften Präzisionsthermometer verglichen und korrigiert. Die mittleren Fehler dieser Eichung betragen nicht mehr als 0,05° bei Zimmertemperatur und nicht mehr als 0,1° bei 95°. Der mögliche systematische Fehler der Temperaturbestimmung ist also nicht grösser als 0,1° bei Temperaturen um 20°, nicht grösser als 0,2° bei 70° und nicht über 0,3° bei 95°. Dies ergibt als mögliche systematische Fehler der zu messenden Magnetisierungskoeffizienten bei Temperaturen unter 20° weniger als 0,01%/₀₀, bei 20° 0,02%/₀₀, bei 70° 0,15%/₀₀ und bei 95° 0,3%/₀₀. Man wird daraus schliessen, dass man durch präzisere Temperaturmessung an Genauigkeit des Resultates hätte gewinnen können.

Dies scheint aber fraglich zu sein im Hinblick auf die bei hohen Temperaturen einsetzende Verdampfung und die starke Temperaturabhängigkeit der Kapillaritätskonstante.

Korrektur wegen ungleichförmiger Temperatur im Rohre.

a) Temperaturabfall längs des Thermostaten.

Das Heizwasser floss unten, 8,5 cm unterhalb des Meniskus ein. Infolge der Temperaturabgabe sank seine Temperatur bis zum Meniskus etwas. Die Eichung der Thermometer ergab für den Temperaturverlust der Zuleitungen bei 90° Wassertemperatur $0,5^{\circ}$. Die Differenz der Thermometerangaben war von der Grösse von 1° . Für den Temperaturverlust im Thermostaten bleibt dann noch $0,5^{\circ}$, wovon noch die Hälfte in den über dem Meniskus befindlichen Teil des Thermostaten fällt. Die Temperaturabnahme sei als linear angenommen; man erhält so einen Temperaturabfall von $0,03^{\circ}$ pro cm.

Der Druck, welchen ein Magnetfeld auf eine inhomogene Flüssigkeit ausübt, ergibt sich aus der angegebenen Formel (5') zu:

$$P = -\frac{1}{2} \int H^2 \frac{d\chi}{dl} \cdot dl.$$

Also gilt in unserm Falle die Gleichgewichtsbedingung:

$$g \cdot h_t \cdot \delta_{20^{\circ}} = \chi_t \frac{H_0^2}{2} + \frac{1}{2} \int H^2 \cdot \frac{d\chi}{dl} \cdot dl$$

wobei H_0 die Feldstärke und χ_t die Suszeptibilität am Orte des Meniskus bedeuten. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \chi_t &= \frac{2 g \cdot h_t \cdot \delta_{20^{\circ}} - \int H^2 \frac{d\chi}{dl} \cdot dl}{H_0^2 \cdot \delta_t} = \frac{2 g h_t}{H_0^2} \cdot \frac{\delta_{20^{\circ}}}{\delta_t} \\ &\quad \cdot \left(1 - \frac{\int \frac{H^2}{H_0^2} \cdot \frac{d\chi}{dl} \cdot dl}{\delta_t \cdot \chi_t'} \right) \end{aligned}$$

wobei

$$\chi' = \frac{2 h_t g}{H_0^2} \cdot \frac{\delta_{20^{\circ}}}{\delta_t};$$

*) dl positiv von der Feldmitte weg. Vom Vorzeichen von h abgesehen.

es ist noch $\chi_{20^\circ} = \chi'_{20^\circ}$, so dass:

$$\frac{\chi_t}{\chi_{20^\circ}} = \frac{h_t}{h_{20^\circ}} \cdot \frac{\delta_{20^\circ}}{\delta_t} \left(1 - \frac{\int \frac{H^2}{H_0^2} \cdot \frac{d\chi}{dl} dl}{\delta_t \cdot \chi'_t} \right). \quad (9)$$

Man darf angenähert $\frac{d\chi}{dl}$ konstant setzen, und vor das Integralzeichen nehmen. Es bleibt dann zu integrieren:

$$J = \int \frac{H^2}{H_0^2} \cdot dl.$$

Diese Integration habe ich graphisch durchgeführt, da mir H^2 als graphische Kurve gegeben ist (Fig. 3), und habe erhalten:

$$J = 0,325 \text{ cm.}$$

Da bei 90° gilt:

$$\frac{d\chi}{dt} = + 0,39 \cdot 10^{-9}$$

wird:

$$\frac{d\chi}{dl} = 0,03 \cdot 0,39 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1} = + 0,012 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}.$$

Damit ergibt sich:

$$\chi_{90^\circ} = \chi'_{90^\circ} (1 + 0,054 \cdot 10^{-3}).$$

Bei der Temperatur 60° findet man:

$$\chi_{60^\circ} = \chi'_{60^\circ} (1 + 0,013 \cdot 10^{-3}).$$

Diese Korrekturen wurden graphisch aufgetragen, um die Korrektur zu jeder zwischenliegenden Temperatur interpolieren zu können. Diese Korrektur ist nur klein, so dass eine Unsicherheit darin nicht in Betracht fällt.

b) Übergang von der Temperatur t im Felde zur Temperatur von 20° in der Basis.

Unten im Feldschenkel fand der Übergang der Feldtemperatur zur Zimmertemperatur statt. Das Magnetfeld war an dieser Stelle noch nicht verschwindend klein, so dass auch an dieser Stelle der Einfluss der Inhomogenität nicht zu vernachlässigen war.

Zur Berechnung desselben gehen wir wieder aus von Formel (9).

Doch darf hier $\frac{d\chi}{dl}$ nicht mehr konstant gesetzt werden; man darf

aber mit genügender Annäherung annehmen, der Temperaturabfall geschehe exponentiell, und also setzen:

$$t = t_0 + (t_1 - t_0) e^{-\alpha x},$$

wo t die Temperatur an der beliebigen Stelle x (x wird vom Einfluss des Thermostatwassers weggerechnet), t_1 die Temperatur des Thermostatwassers und t_0 die Zimmertemperatur 20° bedeutet. Die Konstante α habe ich experimentell zu $0,7 \cdot \text{cm}^{-1}$ bestimmt. Der relative Fehler dieser Bestimmung betrug 4%.

Man hat

$$t = t_0 + (t_1 - t_0)^{-0,7 \cdot x}$$

$\frac{H^2}{H_0^2}$ ist als graphische Kurve gegeben, ferner $\frac{d\chi}{dt}$ nicht analytisch,

Korr. in %

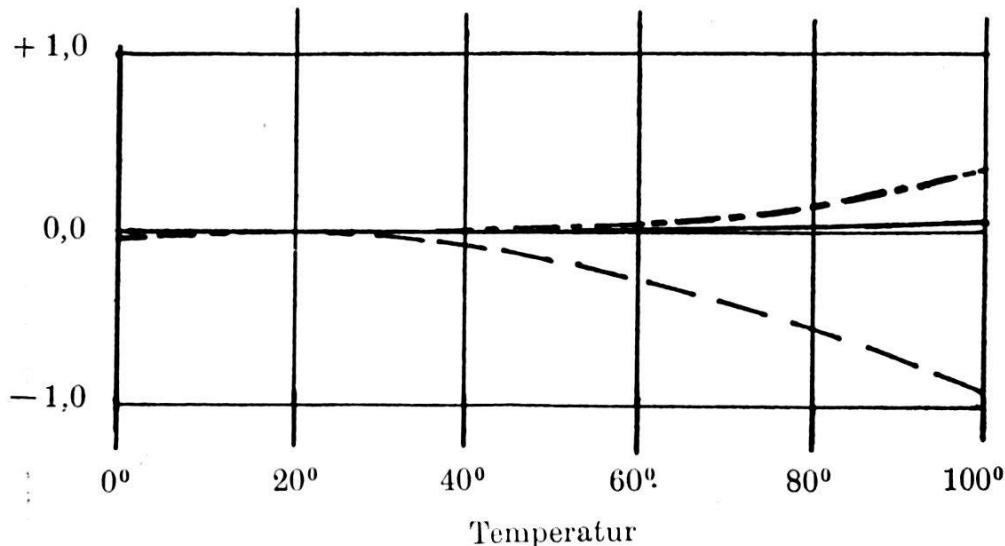


Fig. 7. Temperaturverlauf der Korrekturen.

— Verlauf der Korr. infolge Temperatur-Abfall im Thermostaten.

— · — Korr. wegen Wasserstoff und Wasserdampf.

— — — Korr. infolge Temperatur-Ausgleich unten in Feldschenkel.

sondern auch nur aus Tabellen zu errechnen. Dies legte nahe, die Integration der Gleichung (9) auch graphisch durchzuführen. Man kann noch umrechnen. χ ändert sich ja nur insofern, als t sich ändert, also:

$$\frac{d\chi}{dx} = \frac{d\chi}{dt} \cdot \frac{dt}{dx}.$$

Ferner ist:

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{\delta \cdot d\chi}{dt} + \chi \cdot \frac{d\delta}{dt}.$$

Nun habe ich von cm zu cm die Werte von t , $\frac{dt}{dx}$, κ , $\frac{d\kappa}{dt}$ berechnet; dies muss für verschiedene Feldtemperaturen geschehen. Die Rechnung sei nicht angeführt, da sie nichts Neues bietet. Man erhält:

Feldtemperatur

$$\begin{array}{ll} 0^\circ & \int \frac{H^2}{H_0^2} \cdot \frac{d\kappa}{dl} \cdot dl = -0,3 \cdot 10^{-10} \\ 60^\circ & \dots \dots \dots = -2 \cdot 10^{-10} \\ 90^\circ & \dots \dots \dots = -5 \cdot 10^{-10} \end{array}$$

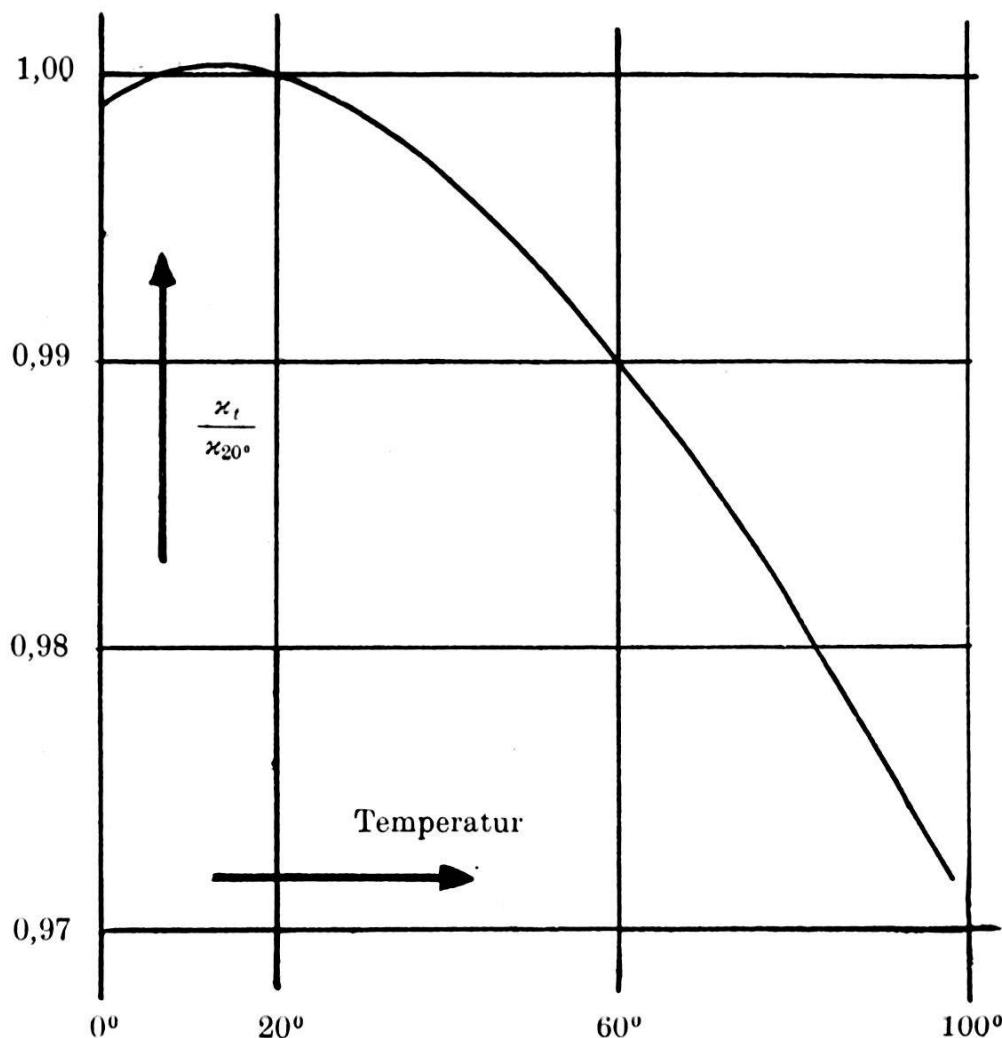


Fig. 8. Verlauf der Suszeptibilität des Wassers.

Als Korrektur bekommt man somit aus Gleichung (9):

bei einer Feldtemperatur von

$$\begin{array}{lll} 0^\circ & \text{Korrektur} & = -0,04^\circ/\text{oo} \\ 20^\circ & \dots \dots \dots & = 0,00^\circ/\text{oo} \\ 60^\circ & \dots \dots \dots & = -0,28^\circ/\text{oo} \\ 90^\circ & \dots \dots \dots & = -0,70^\circ/\text{oo} \end{array}$$

Aus diesen Werten lässt sich eine Kurve konstruieren, welche zu jeder Temperatur im Felde die zugehörige Korrektur angibt (Fig. 7).

Die Unsicherheit in der Berechnung dieser Korrektur, herrührend von der Ungenauigkeit in der Bestimmung des Temperaturabfalls, bewirkt keinen grössern Fehler als 0,04% bei 90° im Felde.

Kapillarität.

Systematische Fehler, herrührend von Änderungen der Kapillaritätskonstante im Magnetfeld, wurden nicht berücksichtigt. PICCARD (2), DEVAUD (4) und in neuerer Zeit GERLACH konnten zeigen, dass homogene Magnetfelder keinen Einfluss auf die Kapillarität haben.

Die Kapillaritätskonstante des Wassers ist bei höhern Temperaturen stark temperaturabhängig. Temperaturschwankungen erzeugten Meniskusverschiebungen, welche zwar zur Streuung der Resultate beitrugen, nicht aber systematische Fehler verursachten.

Tabelle 3 und Fig. 7 geben den Verlauf der Korrekturen bei verschiedenen Temperaturen im Feld.

Tabelle 3.

Ursache	Korrektur in % bei e. Feldtemp.							
	0°	20°	40°	60°	80°	90°	100°	
Wasserstoff u. Wasserdampf	+ 0,01	—	+ 0,01	+ 0,05	+ 0,16	+ 0,21*	+ 0,37	
Temperaturab- fall im Ther- mostaten . . .	0,00	—	+ 0,00*	+ 0,01	+ 0,03*	+ 0,06	+ 0,08*	
Temp.-über- gang Feld- Basis . . .	- 0,04	—	- 0,10*	- 0,28	- 0,54*	- 0,70	- 0,93*	
Gesamte Korr.	- 0,03	—	- 0,09	- 0,22	- 0,35	- 0,43	- 0,49	

Die mit * bezeichneten Werte sind nicht direkt berechnet, sondern graphisch interpoliert.

Genauigkeit des Resultates.

Die Abschätzung der nichtkorrigierten systematischen Fehler ergibt als Unsicherheit der Bestimmung von $\frac{\chi_t}{\chi_{20^\circ}}$ bei 90° 0,5%, bei tieferen Temperaturen entsprechend weniger.

Ein Blick auf die Fig. 9 der definitiven Messungen zeigt, dass bei den höchsten Temperaturen die Streuung der Resultate noch etwa $1^{\circ}/\text{oo}$ beträgt. Auch bei grosser Sorgfalt konnte sie nicht mehr verringert werden; der Gang der Menisken wegen der Verdampfung störte zu sehr.

Es wäre dem Zwecke der vorliegenden Arbeit zuwider, die Genauigkeit der Messungen zu überschätzen. Man darf aber annehmen, dass der systematische Fehler der Bestimmung von $\frac{\chi_t}{\chi_{20^0}}$ bei $95^{\circ} 1^{\circ}/\text{oo}$ und bei tiefer Temperatur $0,1^{\circ}/\text{oo}$ nicht übertrifft.

Resultat.

Tabelle 4 und Fig. 9 zeigen die korrigierten definitiven Resultate.

Tabelle 4.

Temperatur in Grad C	$\frac{\chi_t - \chi_{20^0}}{\chi_{20}}$	$\frac{\chi_t}{\chi_{20^0}}$	Temperatur in Grad C	$\frac{\chi_t - \chi_{20^0}}{\chi_{20}}$	$\frac{\chi_t}{\chi_{20^0}}$
+ 0,4	- 2,69 10^{-3}	0,9973 ₁	+ 64,0 ₅	+ 5,6 ₆ 10^{-3}	1,0056 ₉
0,7	- 2,84 ..	0,9971 ₆	70,4	+ 6,8 ₄ ..	1,0068 ₄
0,9	- 2,84 ..	0,9971 ₆	75,5 ₅	+ 7,1 ₈ ..	1,0071 ₈
1,0	- 2,54 ..	0,9974 ₆	76,9	+ 8,1 ₇ ..	1,0081 ₇
7,8	- 1,8 ₀ ..	0,9982 ₀	78,7	+ 7,66 ..	1,0076 ₆
12,0	- 0,9 ₁ ..	0,9990 ₉	83,4 ₅	+ 8,4 ₂ ..	1,0084 ₂
13,0	- 0,8 ₆ ..	0,9991 ₄	85,4	+ 9,1 ₂ ..	1,0091 ₂
20,0	0,00 ..	1,0000	91,9	+ 8,7 ₄ ..	1,0087 ₄
30,0	+ 1,2 ₆ ..	1,0012 ₆	91,9	+ 9,0 ₉ ..	1,0090 ₉
36,1	+ 1,9 ₃ ..	1,0019 ₃	94,5	+ 10,0 ₂ ..	1,0100 ₂
37,4	+ 2,7 ₉ ..	1,0027 ₉	946 ₅	+ 9,6 ₇ ..	1,0096 ₇
49,6 ₅	+ 3,8 ₃ ..	1,0038 ₃	(86,6 ₅)	+ 10,7 ₂ ..	1,0107 ₂
53,7	+ 4,2 ₄ ..	1,0042 ₄	91,4	+ 11,0 ₄ ..	1,0110 ₄)

Daraus entnehmen wir das Ergebnis:

Das Wasser wird, auf gleiche Masse umgerechnet, mit wachsender Temperatur stärker diamagnetisch*). Die Zunahme des Diamagnetismus erfolgt linear.

*) Es sei noch auf die Veröffentlichung von CABRERA, JOHNER et PICCARD: „La variation thermique du coeff. d'aimantation de l'eau“ (C. R. 191, 589, 1930) hingewiesen, worin Herr Prof. CABRERA mein Resultat annimmt und qualitativ bestätigt.

Drückt man die Temperaturabhängigkeit durch die Gleichung aus:

$$\chi_t = \chi_{20^\circ} \cdot \{1 + \alpha \cdot (t - 20^\circ)\}$$

und nennt α den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Suszeptibilität, so folgt

$$\alpha = +0,00013_1 \pm 0,00001.$$

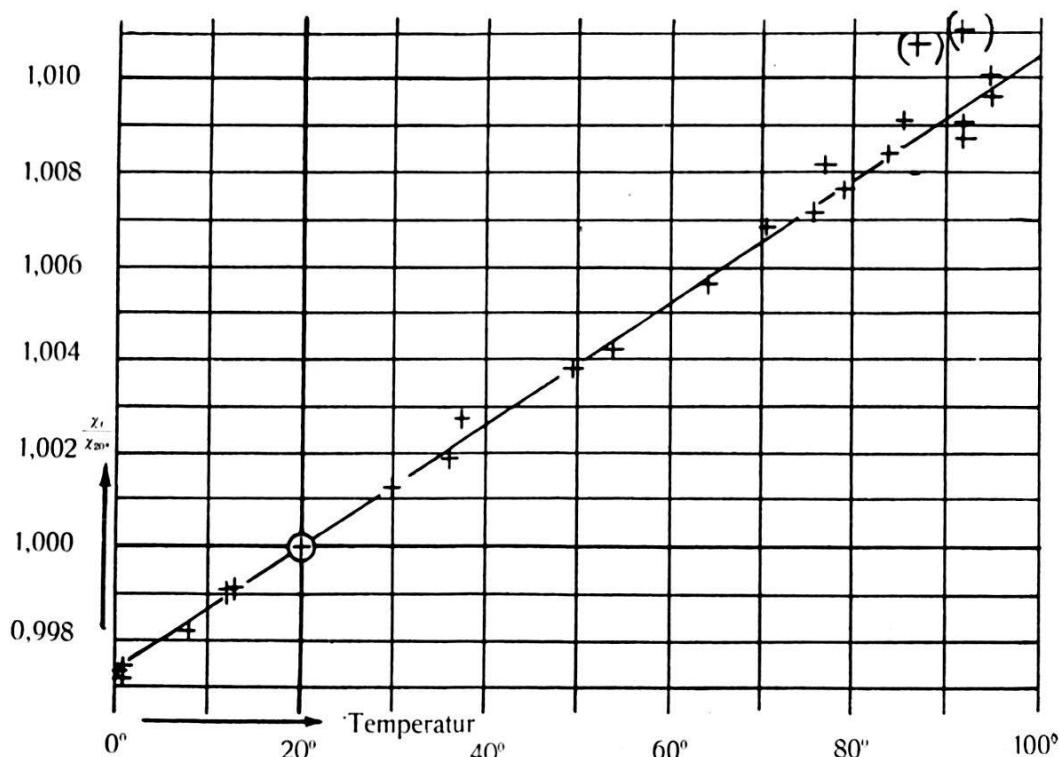


Fig. 9. Verlauf des Magnetisierungskoeffizienten.
Korrigierte Resultate der definitiven Messungen.

Der Temperaturkoeffizient der spezifischen magnetischen Suszeptibilität des Wassers zwischen 0° und 95°C ist innerhalb der Genauigkeit der Messungen eine Konstante.

Diskussion des Resultates.

Das Resultat der vorliegenden Messungen bestätigt die von PICCARD als erstem gefundene Zunahme der spezifischen Suszeptibilität des Wassers mit steigender Temperatur, es stimmt ferner überein mit den Messungen MARKE's innerhalb ihrer Genauigkeit.

PICCARD versuchte das Ergebnis seiner Messungen durch die Annahme einer Depolymerisation des Wassermoleküls mit steigender Temperatur zu erklären. Unter der Annahme, das flüssige Wasser bestehe aus zwei Molekülen, aus Eis- und Wasserdampf-

molekulären, konnte er aus seinen Messungen das quantitative Verhältnis der beiden Komponenten in Funktion der Temperatur berechnen. Die so berechneten Werte stimmen gut mit den von den Chemikern behaupteten überein (11), wonach bei 0° noch ein Eisgehalt von 20—30% im flüssigen Wasser enthalten sein soll.

Vergleichen wir damit, was aus den neuen Messungen folgt. Die gesamte Änderung von χ_{H_2O} zwischen 0° und 100° ist 13%. Beim Schmelzen des Eises ändert sich χ aber nach Messungen von FOEX und ISHIWARA (14) schon um 24%. Daraus folgt, dass im Wasser von 0° noch 34% und bei 20° noch 28% Eis enthalten sind, vorausgesetzt, dass bei 100° kein Eis mehr vorhanden ist und dass im Eis von 0° keine Wasserdampfmoleküle mehr enthalten sind. Der lineare Verlauf von χ zwischen 0° und 100° entspricht aber nicht dem einer Zersetzung (Depolymerisation) und auch nicht den übrigen Beobachtungen über die Eigenschaften des Wassers. Für die Polymerisationshypothese sprechen aber so viele seiner Eigenschaften, dass sie trotzdem als sichergestellt gelten kann.

Vor kurzem wurden neue, starke Hinweise für das Bestehen von Polymerisation der Wassermoleküle gefunden.

Der Ramaneffekt des Wassers zeigt eine Veränderlichkeit mit der Temperatur im Sinne einer Depolymerisation mit steigender Temperatur (15). Leider konnten bis jetzt noch keine quantitativen Schlüsse gezogen werden.

Auch Messungen der Röntgenstrahlstreuung des Wassers legen die Annahme von polymerisierten Molekülen (Eiskristallchen) nahe, wie GOOD (16) kürzlich gezeigt hat. GOOD findet nämlich einen Verlauf der Intensität der gestreuten Strahlen, welcher nicht demjenigen bei Streuung an ungeordneten Molekülen entspricht, sondern mehrere Nebenmaxima und Minima aufweist. Überlagert er aber der theoretischen Streukurve für ungeordnete Moleküle die Debye-Scherrerstreuung an sehr kleinen Eiskristallchen, so gelangt er zu einer Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Aus den relativen Intensitäten der beiden überlagerten Streuungen errechnet GOOD einen Eisgehalt von 15—20% bei 20°.

Es ist zu erwarten, dass auch Untersuchungen am Ramaneffekt bald quantitative Ergebnisse liefern werden.

Die Neubearbeitung von LANGEVIN's Theorie des Magnetismus nach der Quanten- und Wellenmechanik durch VAN VLECK (17) und BITTER (18) bestätigt im wesentlichen die klassische Theorie. Es ergibt sich aber weiter daraus u. a., dass polarisierte Moleküle ein kleines paramagnetisches Zusatzmoment haben. Mit zuneh-

mender absoluter Temperatur nimmt der Einfluss dieses Zusatzmomentes auf die spez. Suszeptibilität proportional mit $\frac{1}{T}$ ab; daraus ergibt sich bei elektrisch polarisierten diamagnetischen Molekülen ein leichtes Anwachsen der diamagnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur. Der Betrag dieser Temperaturabhängigkeit kann aber noch nicht genau angegeben werden, da komplizierte Systeme der Rechnung noch nicht zugänglich sind. Wie eingangs erwähnt wurde, kann aber wenigstens die Grössenordnung dieser Temperaturabhängigkeit zu $0,01\%$ abgeschätzt werden, indem man das Molekül annäherungsweise durch einen Dipol ersetzt. Sie ist also zehnmal kleiner als die gefundene. Durch Überlagerung dieser paramagnetischen Temperaturabhängigkeit mit derjenigen, welche man nach der Hypothese der Depolymerisation vermutet, gelangt man aber schon zu einer bessern Übereinstimmung. Immerhin erklärt sich der beobachtete lineare Verlauf von χ_t daraus noch nicht.

Diese Untersuchung wurde ermöglicht einerseits durch den belgischen Fonds national de la recherche scientifique, welcher die Kosten der Apparatur übernahm, andererseits durch den Fonds Tassel, welcher mich als Forschungsassistenten anstellte.

Ausgeführt wurde die Arbeit im Physikalischen Laboratorium der Faculté des Sciences appliquées der Universität Brüssel.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. PICCARD, dem Direktor des genannten Laboratoriums, spreche ich meinen herzlichen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine trefflichen Ratschläge und sein unermüdliches Interesse.

Ich möchte ferner nicht verfehlten, Herrn Prof. Dr. STAHEL in Brüssel für manche gute Anregung zu danken.

Laboratoire de physique de la faculté des sciences appliquées de l'Université de Bruxelles.

Literaturangaben.

1. SÈVE, Journ. de Phys. (5) **3**, 8, 1913; Ann. de chim. phys. (8) **27**, 1912.
2. PICCARD, Arch. des sc. phys. et nat. **35**, 209, 1913.
3. DE HAAS und DRAPIER, Ann. d. Physik, 1922.
4. DEVAUD, Diss. Zürich 1921.
5. DUBOIS, Wied. Ann. **35**, 167, 1888; Wiener Berichte **108**, 261, 1899.
6. JAEGER und MEYER, Wied. Ann. **67**, 1899.
7. PIAGGESI, Phys. Ztschr. **4**, 347, 1903.

8. MARKE, Bulletin Acad. de Danemark, **1916**, p. 395.
 9. CABRERA et DUPERIER, Journ. de Phys. **6**, 121, 1925.
 10. P. CURIE, Ann. de chimie et de phys. **5** (VII), 289, 1895.
 11. QUINKE, Sitzungsber. d. K. preuss. Akad. d. Wissensch. 1884, 3.
 12. DUCHAUX, Revue gén. des sc. **23**, déc. 1912.
 13. FORRER, Diss. Zürich 1919.
 14. PICCARD, Diss. Zürich 1913 (Messung von Foëx), Ishivara, Scient. rep. Tohoku, Vol. III, **6**, 303, 1914.
 15. GERLACH, Naturw. **17**, 1, 1930.
 16. GOOD, Helv. Phys. Acta, **3**, 205, 1930.
 17. VAN VLECK, Phys. Review **29**, 727, 1927; **31**, 587, 1928.
 18. BITTER, Physikal. Zschr. **30**, 497, 1927.
-