7. *Electrische Anomalie und chemische Constitution; von P. Drude.*

(Aus den Ber. der Kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Klasse 1896, p. 431, mit Zusätzen mitgetheilt vom Verf.)

Für gewisse Flüssigkeiten habe ich, wie ich früher¹⁾ mittheilte, gefunden, dass sie für schnelle electrische Schwingungen anomale Absorption besitzen, d. h. eine viel grössere Absorption, als der electrischen Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit für constante Ströme entsprechen würde. So ist z. B. das Absorptionsvermögen des Amylalkohols für electrische Schwingungen, deren Wellenlänge in Luft 75 cm beträgt, roh geschätzt eben so gross, als dasjenige einer wässrigen Kupfersulfatlösung von 20000 mal grösserer Leitfähigkeit. — Es hatte sich dabei herausgestellt, dass die Körper, welche anomale electrische Absorption zeigen, auch anomale Dispersion ihres electrischen Brechungsexponenten (worunter das Verhältniss der Wellenlänge der electrischen Schwingung in der Luft zu der Wellenlänge in dem betreffenden Körper verstanden wird) besitzen, d. h. der electrische Brechungsexponent variirt zum Theil sehr stark mit der Schwingungsdauer, und zwar in der Weise, dass er für schnellere Schwingungen kleiner ist, als für langsamere. Ich will dieses Verhalten kurz als *electrische Anomalie* bezeichnen, und die betreffenden Flüssigkeiten als electrisch anomal, im Gegensatz zu den electrisch normalen Flüssigkeiten, welches jenes auffällige Verhalten nicht besitzen.

Ich habe nun die Beantwortung der Frage in Angriff genommen:

Welche Flüssigkeiten sind electrisch anomal?

Zunächst bedarf die Frage noch einer präciseren Fassung. Es ist nämlich klar, dass für die verschiedenen Flüssigkeiten

1) Ber. d. Kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Kl. 1895. p. 342. 348. — Abhandl. d. Kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Kl. 23. p. 1. 1896. — Wied. Ann. 55. p. 652. Anm. 1. 1895. — 58. p. 1. 1896.

ihre electrische Anomalie in ganz verschiedenen Schwingungsperioden eintreten kann. Dieselben können eventuell so klein werden, dass die zugehörigen Schwingungen ebenso gut dem Gebiete der strahlenden Wärme, als dem der electrischen Schwingungen zugerechnet werden können. Thut man das letztere, so ist die Zahl der anomalen Substanzen sehr gross. Denn nach dem Standpunkte der electromagnetischen Lichttheorie ist eine Anomalie für Schwingungsperioden, die langsamer als die des sichtbaren Lichtes sind, bei allen denjenigen Substanzen zu erwarten, deren Dielectricitätsconstante (definirt durch das electrische Verhalten der Substanz bei langsam wechselnden electrischen Kräften) grösser als das Quadrat des optischen Brechungsindex ist. Man wird aber zweckmässig immer zwischen einer Absorption der strahlenden Wärme und einer Absorption von electrischen Wellen unterscheiden, nur ist die Scheidungsgrenze nicht genau zu ziehen, was aber deshalb irrelevant ist, weil vorläufig Schwingungen der betreffenden Uebergangsperioden experimentell nicht herstellbar sind.

Im Folgenden ist nun näher untersucht, *welche Flüssigkeiten schon für electrische Schwingungen, deren Wellenlänge (in Luft gemessen) gleich 75 cm ist, anomale Absorption besitzen.*

Wenn ich auch bisher keine vollständige Lösung selbst dieser specielleren Aufgabe zu geben vermag, da die Mannichfaltigkeit der untersuchungsfähigen chemischen Substanzen fast unendlich ist, so möchte ich doch schon ein allgemeineres Resultat im Folgenden mittheilen, da es für die chemische Forschung besonders werthvoll sein kann.

Als Untersuchungsmethode habe ich zunächst die in den eingangs citirten Arbeiten benutzte gewählt. Es wird dabei die Wellenlänge der Schwingung in der zu untersuchenden Flüssigkeit gemessen, in dem in ihr ein Metallbügel über den Paralleldrähten, welche die Träger der electrischen Schwingungen sind, verschoben wird. Es ergiebt sich dann ein periodisches An- und Abschwellen der electrischen Kraft auf oder zwischen den Drähten. Electrische Absorption wird dadurch erkannt, dass diese periodische Aenderung schnell an Amplitude verliert, wenn der Drahtbügel sich weiter vom Flüssigkeitsanfang entfernt. — Diese Methode erfordert ziem-

lich grosse Substanzmengen ($\frac{1}{4}$ Liter), indess konnte ich sie trotzdem bei vielen der hier erwähnten Flüssigkeiten dank des freundlichen Entgegenkommens der Firma Kahlbaum in Berlin anwenden, welche mir die Flüssigkeiten leihweise lieferte.

Da aber eine so grosse Substanzmenge bei manchen Flüssigkeiten kaum zu beschaffen ist, so habe ich noch eine andere Methode angewandt, die ich ausführlich in den Ber. d. Kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Kl. 1896, Heft V unter dem Titel: „Ueber Messung der Dielectricitätskonstanten kleiner Substanzmengen mittelst electricischer Drahtwellen“ beschrieben habe. Ich will hier nur das Wesentliche der Methode kurz erwähnen hinsichtlich des Erkennens electricischer Absorption.

Die Erzeugung electricischer Drahtwellen von 75 cm Wellenlänge in zwei Paralleldrähten DD geschieht ebenso, wie ich es früher angegeben habe. Die Drähte DD haben etwa 2 cm

gegenseitigen Abstand. Sie sind in etwa 17 cm Abstand vom Wellenerreger an zwei 20 cm lange Messingröhrchen MM angelöthet, in denen sich posaunenartig zwei durch ein Ebonitstück starr verbundene $1\frac{1}{2}$ mm dicke, 21 cm lange Kupferdrähte leicht verschieben lassen. Am Ende dieser Drähte ist auf sie ein Glaskölbchen von der in nebenstehender Figur gezeichneten natürlichen Grösse mit den eingeschmolzenen Platindrähten PP aufgesetzt. Dieses Glaskölbchen fasst $\frac{1}{4}$ cm³; es wird mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt. Etwa 6 cm vom Wellenerreger entfernt (d. h. 11 cm vor den Messingröhrchen MM) liegt eine zur Erde abgeleitete Metallbrücke B über den Drähten DD , 17 cm hinter B ist eine auf electricische Wellen gut ansprechende, stark ausgepumpte Vacuumröhre Z über die Röhrchen MM gelegt.

Diese Röhre Z spricht nur gut an, wenn das Ende der verschieblichen Drähte, d. h. das Glaskölbchen, einen bestimmten Abstand von der Brücke B besitzt, bei welchem Resonanz ¹⁾

1) Es ist dies die Resonanz der Octave. Weshalb diese, und nicht die des Unisono gewählt ist, habe ich in der citirten Arbeit angegeben. Ich werde bei anderer Gelegenheit auf diese Methode ausführlicher in dieser Zeitschrift zurückkommen.

des Drahtsystems vor *B* mit dem Drahtsystem hinter *B* stattfindet. — Aber selbst dann ist das Ansprechen der Röhre nur gut, wenn die das Glaskölbchen füllende Substanz keine Absorption für die electrischen Wellen besitzt. Dieselbe kann also einfach dadurch erkannt werden, dass selbst in der Resonanzstellung die Röhre *Z* schlechter anspricht, als wenn an geeigneter Stelle (36 cm hinter *B*) ein zweiter Metallbügel *B'* auf die Paralleldrähte aufgelegt wird.

Wie man hieraus ersieht, ist diese zweite Methode zur Erkennung electrischer Absorption sehr bequem und erfordert nur wenig Substanz. Es ist übrigens zu bemerken¹⁾, dass die Wirkung der Absorption um so bedeutender ist, je näher die Entfernung des Glaskölbchens von der Brücke *B* in der Resonanzstellung $(\frac{1}{2} + \frac{1}{8})\lambda$ beträgt, wenn λ die Wellenlänge der Schwingung in Luft ist. Sollte in der Resonanzstellung das Kölbchen bei Füllung mit bestimmten Flüssigkeiten sehr nahe nur um $\frac{1}{2}\lambda$ oder um $(\frac{1}{2} + \frac{1}{4})\lambda$ von *B* entfernt sein, so müsste man im ersteren Falle ein Glaskölbchen mit weiter auseinander stehenden, im letzteren Falle mit näher zusammenstehenden Platindrähten verwenden, als sie in der Figur gezeichnet sind, wenigstens wenn electrische Absorption möglichst scharf erkannt werden soll.

Die electrische Anomalie ist besonders auffällig bei den Alkoholen hohen Moleculargewichtes. Die Complicirtheit des Molecülbaues bedingt aber die Anomalie noch nicht allein, denn Benzol und wohl überhaupt alle Kohlenwasserstoffe, sowohl die aromatischen als die der Methanreihe, sind electrisch normal.

Man könnte deshalb vermuthen, dass die Gegenwart von Sauerstoff wesentlich zum Zustandekommen der electrischen Anomalie ist. Dem aber steht entgegen, dass, wie ich schon früher angab, bei Aethyläther anomale electrische Dispersion nicht besteht, und normale electrische Absorption, wenn sie überhaupt besteht, jedenfalls sehr gering ist. Diese früher gemachte Angabe kann ich jetzt ergänzen. Sie war zweifelhaft, weil bei den benutzten Wellen infolge der Kürze des Ge-

1) Dies ergibt sowohl die Theorie der Methode (vgl. citirte Arbeit) als auch die Erfahrung.

fässes im Aethyläther nur ein Knoten beobachtet werden konnte. Mit einem kleineren Erreger ($\frac{1}{2}\lambda = 19\text{ cm}$) konnte ich jetzt nach der ersten Methode zwei Knoten beobachten, und die unverminderte Deutlichkeit auch des zweiten Knotens zeigt, dass Aethyläther keine electrische Absorption besitzt. — Ebenso ergibt auch die Anwendung der zweiten Methode keine Absorption.

Nun wäre es ja denkbar, dass die Anomalie wenigstens bei den Aethern höheren Moleculargewichtes auftritt. Zu dem Zweck untersuchter *Amyläther* zeigte sich aber ebenfalls völlig absorptionsfrei, auch Dispersion ist jedenfalls nicht in beträchtlichem Grade vorhanden. (Das Quadrat seines electrischen Brechungsexponenten ergab sich bei 16° C. zu $n^2=3,1$).

Hiernach ist wahrscheinlich, dass die Aether überhaupt electrisch normal sind. *Dies zeigt, dass nicht nur der Werth des electrischen Brechungsexponenten, sondern auch das Auftreten der electrischen Anomalie eine hervorragend constitutive, d. h. von der chemischen Constitution abhängende Eigenschaft ist, da Alkohole und die mit ihnen isomeren Aether sich ganz verschieden verhalten.* — Damit steht die schon länger bekannte Thatsache im Einklang, dass auch der optische Brechungsexponent von der Constitution, nicht nur von der Anwesenheit bestimmter Atome beeinflusst wird.

Ebenso wie die Aether sind auch die Ketone und Aldehyde (für das genannte Schwingungsgebiet) electrisch normal. Von ersteren habe ich u. A. untersucht: *Aceton* ($n^2=21$) und *Diäthylketon* ($n^2=17$), von letzteren *Acetaldehyd* ($n^2=21$) und *Benzaldehyd* ($n^2=17$). Diese vier Substanzen waren absorptionsfrei. Zum Theil besitzen sie merkliche normale Dispersion¹⁾ (n^2 wird grösser mit abnehmender Wellenlänge λ).

Die drei Gruppen: Aether, Ketone, Aldehyde enthalten sämmtlich Sauerstoff, aber im Gegensatz zu den Alkoholen keinen mit Wasserstoff zur Hydroxylgruppe verbundenen Sauerstoff.

Dagegen tritt electrische Anomalie in der Reihe der Fettsäuren auf. Schon früher hatte ich sie an der *Essigsäure* nachgewiesen, anomale Absorption konnte ich jetzt, wenn auch zum

1) Die erhaltenen Zahlen werde ich demnächst im Zusammenhang mit den Resultaten für noch zahlreichere Körper veröffentlichen.

Theil nicht sehr stark, an der *Ameisensäure* ($n^2 = 60$ etwa), *Propionsäure* ($n^2 = 3,2$), *Buttersäure* ($n^2 = 2,7$) und an der *Isovaleriansäure* ($n^2 = 2,5$) wahrnehmen. — Da in diesen Körpern die Hydroxylgruppe OH vorhanden ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Hydroxylgruppe wesentlich zum Zustandekommen der electrischen Anomalie ist.

Dieser Schluss wird noch deutlicher dadurch bewiesen, dass der anomale Aethylalkohol bei Ersetzung seiner Hydroxylgruppe durch Jod oder Brom in electrisch normale Körper verwandelt wird: *Aethyljodid* ($n^2 = 7,4$) und *Aethylbromid* ($n^2 = 9,0$), sind völlig absorptionsfrei, — sowie dadurch, dass das electrisch normale Benzol durch Einführung der Hydroxylgruppe in das electrisch anomale *Phenol* ($n^2 = 9,7$) verwandelt wird, welches deutlich anomale Absorption besitzt.

In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung von der Bedeutung der Hydroxylgruppe steht die früher ¹⁾ erwähnte Thatsache, dass *Rohrzucker* im gelösten Zustande electrische Anomalie besitzt, sowie die jetzt gemachte Beobachtung, dass stark concentrirte *Gelatine*-Lösungen electrisch normal sind. Wenn man auch die chemische Constitution der Gelatine nicht genau kennt, so wird ihr doch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Molecül nicht zugeschrieben.

Da bei manchen Substanzen die Anwesenheit der Hydroxylgruppe nicht leicht aus chemischen Gründen zu entscheiden ist, so hoffe ich, dass diese Methode auch für den Chemiker noch mehrfach von Nutzen sein kann. Ich möchte dies hier an nur einem ²⁾ Beispiele zeigen, auf dessen Untersuchung ich durch Hrn. W. Wislicenus in Würzburg hingewiesen worden bin.

Die Constitution des Acetessigesters ist längere Zeit hindurch umstritten gewesen, bis man in neuerer Zeit aus chemischen und physikalischen ³⁾ Gründen mehr dazu neigt, demselben keine OH-Gruppe beizulegen. Dem Acetessigester sehr

1) P. Drude, Ber. d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch., math.-phys. Kl. p. 359. 1896; Wied. Ann. 59. p. 60. 1896.

2) Eine grössere Zahl solcher Beispiele werde ich in einer chemischen Zeitschrift anführen, da ihre Beschreibung ausserhalb des Rahmens dieser Zeitschrift fällt.

3) Auf Grund der Molecularrefraction und Molecularrotation.

ähnlicher Körper ist der Oxalessigester. Trotz der grossen Aehnlichkeit mit ersterem hat man Neigung, ihm eine nicht analoge Constitution zuzuschreiben, sondern eine die OH-Gruppe enthaltende. Dafür spricht nämlich: 1. dass der Oxalessigester stärker sauer ist als der Acetessigester, und sich chemisch deshalb graduell etwas anders verhält; 2. dass die Molecularrefraction eine doppelte Kohlenstoffbindung andeutet.

Untersucht man nun diese beiden Körper¹⁾ nach der zweiten Methode, so tritt ihr Unterschied ganz evident zu Tage. Während bei Füllung des Glaskölbchens mit Acetessigester die Vacuumröhre *Z* sehr gut entspricht, thut sie es überhaupt nicht bei Füllung mit Oxalessigester. Im letzteren Falle muss man einen längeren (4 cm) gebogenen Bügel *B* anwenden, um ein schwaches Ansprechen der Röhre *Z* zu erzielen. Da die electricische Leitfähigkeit bei beiden Substanzen viel zu klein ist, als dass sie auf die Erscheinungen Einfluss haben könnte, so zeigt also der Oxalessigester starke anomale electricische Absorption, der Acetessigester nicht.²⁾ Man würde also nach Analogie bei ersterem auf Anwesenheit einer OH-Gruppe schliessen, bei letzterem dagegen auf Abwesenheit. Dies stimmt mit den aus anderen Gründen gewonnenen Anschauungen sehr gut überein.

Bedenkt man, dass das Resultat nach dieser Methode bequem in 5 Minuten zu erhalten ist, ohne irgend eine wirkliche Messung vorzunehmen, so scheint mir hieraus ihr Nutzen hervorzugehen.

Von grosser Bedeutung ist es, dass *sich die Methode zur Erkennung der OH-Gruppe auch bei festen Körpern anwenden lässt*. Versuche mit Ameisensäure, Essigsäure, Phenol, welche ich im Kölbchen erstarren liess, haben gezeigt, dass sich bei ihnen ebenfalls electricische Absorption bemerklich macht, und zwar bei beiden ersteren sehr stark, bei letzterem allerdings schwach. Festes Benzol ist absorptionsfrei. Dass sich bei concentrirteren Lösungen in einem absorptionsfreiem

1) Acetessigester ist von Kahlbaum bezogen, Oxalessigester verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. W. Wislicenus, der ihn selbst dargestellt hat.

2) Die Dielectricitätsconstanten ergeben sich beiläufig bei 17° C. zu 5,8 (bei Oxalessigester) bez. 16 (bei Acetessigester).

Lösungsmittel die OH-Gruppe durch Absorption zu erkennen giebt, geht aus dem Verhalten der Rohrzuckerlösungen, sowie ätherischer Phenollösung hervor.

Die bisher genannten Substanzen habe ich (mit Ausnahme der beiden zuletzt genannten Ester) schon vor längerer Zeit und zwar nach beiden Methoden untersucht. Die zweite Methode (vgl. oben p. 502) habe ich jetzt auf eine grosse Anzahl complicirt zusammengesetzter Ester, Aldehyde, und andere Körper angewandt. Das Material verdanke ich dem bereitwilligsten Entgegenkommen der Herren Professoren W. Wislicenus in Würzburg, J. Wislicenus in Leipzig und Wallach in Göttingen. Die Resultate werde ich ausführlich an anderer Stelle mittheilen, nur möchte ich hier erwähnen, dass bei den nur aus C, H und O zusammengesetzten Körpern unzweifelhafter Constitution das Gesetz sich bisher stets bewährt hat, dass die OH-Gruppe und anomale electrische Absorption zusammen auftreten, dass dagegen bei fehlender OH-Gruppe, mit sehr wenig Ausnahmen, die Absorption entweder ganz, oder fast völlig verschwindend ist. Die einzige¹⁾ mir bisher bekannt gewordene Ausnahme bei der hier besprochenen Erscheinung ist Wasser, welches trotz OH-Gruppe keine anomale Absorption zeigt.

Vermuthlich wird es noch mehr Atomgruppen geben, die electrische Anomalie schon für verhältnissmässig langsame Schwingungszahlen hervorrufen. Vielleicht ist die Amidogruppe NH_2 eine solche, da, wie ich früher angab, Anilin electrisch anomal ist. Die Absorption des Anilins ist allerdings sehr klein. Ebenfalls scheint die CN-Gruppe geringe Absorption zu bedingen.

Zur Erklärung der electrischen Anomalie habe ich früher sehr langsame Eigenschwingungen der Molecüle herangezogen.

1) Früher (Wied. Ann. 58. p. 14. 1896) hatte ich angegeben, dass Methylalkohol keine electrische Absorption besässe. Ich habe mich jetzt davon überzeugt, sowohl durch Anwendung der ersten als der zweiten Methode, dass doch geringe anomale Absorption deutlich wahrzunehmen ist. Sie war mir damals entgangen, weil ich nicht einen geraden, möglichst kurzen Bügel *B* verwendet hatte, sondern einen gebogenen von 3 cm Länge (vgl. Abhandl. der k. sächs. Ges. der Wissensch., math.-phys. Klasse. 23. p. 40).

Diese Auffassung wird in gewisser Weise unterstützt durch den Umstand, dass bei den untersuchten Alkoholen die Anomalie mit wachsendem Moleculargewicht zunimmt. Dies ist aber kein allgemeines Gesetz, denn, wie ich jetzt gesehen habe, trifft dasselbe für die Fettsäuren nicht zu: Ameisensäure hat trotz des geringsten Moleculargewichtes die stärkste Absorption, auch Essigsäure absorbirt noch weit stärker als Propionsäure und Buttersäure. — Eine Erklärung der electrischen Anomalie durch sehr langsame Eigenschwingungen ist nun aber auch in der That auf Grund der herrschenden Dispersionstheorie nur dann nothwendig, wenn man eine sehr geringe Dämpfung der Eigenschwingungen voraussetzt. Thut man dies nicht, so folgt electrische Anomalie innerhalb eines grossen Schwingungsgebietes, deren Schwingungszahlen noch sehr viel (unendlich viel) kleiner als die der Eigenschwingungen sein können. Man kommt dadurch auf dieselbe Auffassung, die kürzlich in einer Arbeit von Millikan¹⁾ als ein Gedanke von Nernst ausgesprochen worden ist, nämlich die electrische Anomalie durch Anwesenheit kleiner Bestandtheile gewisser Leitfähigkeit in isolirender Umgebung zu erklären. Es würde dies also eine Beschaffenheit des Körpers sein, die Maxwell²⁾ zur mathematischen Darstellung der electrischen Rückstandserscheinungen herangezogen hat. Diejenigen electrischen Schwingungen müssen nach dieser Auffassung am stärksten absorbirt werden, deren Periode (der Grössenordnung nach) gleich der Dielectricitätsconstante der Theilchen, dividirt durch das Doppelte ihrer, nach absolutem electrostatischen Maasse gemessenen Leitfähigkeit ist.

Nach dieser Auffassung würde man aus der Wirksamkeit der OH-Gruppe für die electrische Anomalie nicht auf besonders langsame Eigenschwingungen schliessen, sondern auf ihre Befähigung, den Moleculen eine innere Leitfähigkeit (innere Reibung ihrer Valenzschwingungen) von gewissem mittleren nicht allzu grossem Werthe zu verleihen, vielleicht dadurch, dass die Gruppe OH selbst diese Eigenschaft besitzt.

1) R. Millikan, Wied. Ann. **60**. p. 376. 1897.

2) Cl. Maxwell, Electr. u. Magnetism., deutsch von Weinstein. Berlin 1883. p. 471 u. ff. Art. 328—330.

Zum Schluss möchte ich das Resultat noch einmal zusammenfassen:

Die electrische Anomalie (für die genannten Schwingungen) ist durch das Auftreten gewisser Atomgruppen im Molecül bedingt. Als solche hat sich bisher mit Sicherheit die Hydroxylgruppe OH nachweisen lassen.

Die zweite beschriebene Methode kann als bequemes Hilfsmittel zur Constitutionsbestimmung mit herangezogen werden. Die Untersuchung von Acetessigester und Oxalessigester lieferte ein Resultat, welches mit dem aus anderen Gründen erhaltenen übereinstimmt. Auch in zahlreichen anderen Beispielen werden die Resultate dieser physikalischen Methode gut durch andere Gründe gestützt.

Die electrische Anomalie ist auch im festen Zustande vorhanden.