3. Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten; von C. Bergholm.

Kerr¹⁾ fand, daß schlecht leitende Flüssigkeiten im elektrischen Felde doppelbrechend werden. Das optische Verhalten ist bestimmt durch die beiden Hauptbrechungsindizes $n_{\perp}$ und $n_{\parallel}$ für die senkrecht und parallel zu den Kraftlinien polarisierten Strahlen.

$$\frac{n_{\perp} - n_{\parallel}}{\lambda} = B l E^2.$$

λ = die Wellenlänge des angewandten Lichtes im Vakuum.

E = die äußere Feldstärke in elektrost. C.G.S.-Einheiten.

l = die Länge der durchgestrahlten Schicht in Zentimetern.

B = die Kerrsche Konstante.

Durch Bestimmung der elektrischen Doppelbrechung für eine große Anzahl von Substanzen war man bestrebt, Beweismaterial für die gesetzmäßige Beziehung zwischen elektrischer Doppelbrechung und chemischer Konstitution zu liefern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich in zahlreiche empirische Regeln zusammenfassen. Einige dieser Regeln will ich hier wiedergeben. — Die Kerrschen Konstanten der Kohlenwasserstoffe sind klein und steigen mit dem Molekulargewicht im ganzen an. Eine Verbindung besitzt eine um so kleinere Konstante, je symmetrischer sie gebaut ist.

Tabelle 1.

Substanz	B (rel. Werte)	$B \cdot M \cdot n$ $(K + 2)^2 (n^2 + 2)^2 d$
Benzol C_6H_6	12,1	4,8
Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$	24,3	11,2
Ätylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$	25,6	13,2

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen haben die gesättigten Kohlenwasserstoffe besonders kleine Konstanten, die

1) J. Kerr, Phil. Mag. (4) 50. p 446. 1875; weitere Beobachtungen l. c. (5) 8. p. 85 u. 229. 1879; 9. p. 157. 1880; 13. p. 153 u. 248. 1882.

mit der Länge der Kohlenwasserstoffkette im allgemeinen ansteigen.

Tabelle 2.

Substanz	B	$\frac{B \cdot M \cdot n}{(K + 2)^2(n^2 + 2)^2d}$
Pentan C_5H_{12}	1,55	1,1
Hexan C_6H_{14}	1,73	1,3
Heptan C_7H_{16}	3,26	2,5
Oktan C_8H_{18}	4,21	3,8

Der Einfluß substituierender Atome und Gruppen auf die elektrische Doppelbrechung hängt hauptsächlich von der Natur der Gruppe, außerdem aber auch von der Stellung ab. Aus dem Umstande, daß isomere Verbindungen sehr verschiedene Konstanten haben, ist zu folgern, daß man es hier mit einer Eigenschaft von ausgesprochen konstitutivem Charakter zu tun hat.

Tabelle 3.

Substanz	B	$\frac{B \cdot M \cdot n}{(K + 2)^2(n^2 + 2)^2d}$
Benzol C_6H_6	12,1	4,8
Jodbenzol C_6H_5J	288	54,8
Brombenzol C_6H_5Br	374	53,6
Chlorbenzol C_6H_5Cl	385	52,5
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	10070	55,5
Anilin $C_6H_5NH_2$	- 38	- 3,2
<i>o</i> -Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	41,2	18,8
<i>m</i> -Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	24,4	13,0
<i>p</i> -Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	22,6	13,2
<i>o</i> -Chlortoluol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$	270	57,0
<i>m</i> -Chlortoluol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$	385	57,5
<i>o</i> -Nitrotoluol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$	5400	57,8

Die verschiedene Wirkung einer Gruppe auf aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe zeigt sich am auffallendsten bei der Hydroxylgruppe. Die normalen aliphatischen Alkohole sind im allgemeinen negativ. Die Phenole dagegen haben positive Konstanten.

Tabelle 4.

Substanz	<i>B</i>
<i>n</i> -Propylalkohol $C_3H_7 \cdot OH$. .	- 74
<i>n</i> -Butylalkohol $C_4H_9 \cdot OH$. .	- 113
<i>n</i> -Heptylalkohol $C_7H_{15} \cdot OH$.	- 233
<i>n</i> -Oktylalkohol $C_8H_{17} \cdot OH$. .	- 236
Phenol $C_6H_5 \cdot OH$	+ (45 ?)
<i>m</i> -Kresol $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OH$. .	+ 657

Das gesamte Ergebnis seiner Untersuchungen von ca. 150 Substanzen faßt Leiser¹⁾ in folgender Weise zusammen: „Die Größe *B* eines Stoffes steht in sehr innigen gesetzmäßigen Beziehungen zu seiner chemischen Konstitution und wird, im Gegensatz zu den meisten anderen physikalischen Eigenschaften, auch von kleinen Unterschieden in der Struktur erheblich beeinflußt.“ Durch Untersuchung 90 verschiedener Substanzen, die alle verschiedenes elektrisches Doppelbrechungsvermögen besitzen, konnte Lippmann²⁾ die von Leiser gewonnenen Ergebnisse bestätigen. Eine gewisse Schwierigkeit in der Vergleichung der elektrischen Doppelbrechung der Substanzen findet Leiser in ihrem hohen Temperaturkoeffizienten. Er sagt: „Würde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung der verschiedenen Substanzen eine wesentlich verschiedene sein, so würde die bei einer bestimmten Temperatur gemessene Kerrsche Konstante einer Substanz zur vollständigen Darstellung ihres elektrooptischen Verhaltens eben nicht ausreichen, es würden vielmehr noch andere Stoffkonstanten dazu erforderlich sein.“ Aus den Beobachtungen über die Temperaturfunktion der elektrischen Doppelbrechung³⁾, die ich ausgeführt habe, geht hervor, daß diese Funktion sehr verschieden für verschiedene Substanzen ist.

Der experimentell bestimmte Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung stimmt quantitativ mit dem überein, der nach Langevins Theorie elektrischer Doppelbrechung berechnet wird. Nach Langevin⁴⁾ ist

$$B = \text{konst.} \frac{(K + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \cdot d}{n T k M} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)(\sigma_1 - \sigma_2),$$

1) R. Leiser, Diss. Karlsruhe 1910.

2) A. Lippmann, Diss. Leipzig 1912.

3) C. Bergholm, Ann. d. Phys. 51, p. 414. 1916.

4) P. Langevin, Le Radium 7, p. 249. 1910.

$$\sigma_1 = \sum \frac{\epsilon^2}{m(\omega_1^2 - \omega^2)}, \quad \sigma_2 = \sum \frac{\epsilon^2}{m(\omega_2^2 - \omega^2)}$$

$$\alpha_1 = \sum \frac{\epsilon^2}{m\omega_1^2}, \quad \alpha_2 = \sum \frac{\epsilon^2}{m\omega_2^2}.$$

Die Kerrsche Konstante B ist also nach dieser Theorie eine Funktion folgender Größen:

K = die Dielektrizitätskonstante,

n = der ursprüngliche Brechungsindex,

λ = die Wellenlänge des angewandten Lichtes, dessen Frequenz = ω ,

d = die Dichte,

M = das Molekulargewicht,

T = die absolute Temperatur,

ω_1 und ω_2 die Eigenfrequenzen für die beiden Schwingungskomponente senkrecht und parallel zur Achse des unsymmetrischen Moleküls. Die Summation ist über alle Elektronen des Moleküls erstreckt.

ϵ = die Ladung und

m = die Masse eines Elektrons.

Die Werte der Dielektrizitätskonstante der untersuchten Substanzen bewegen sich zwischen 81 und 2. Der Faktor $(K + 2)^2$ kann also Werte zwischen 6889 und 16 annehmen. Das Molekulargewicht des Jodoforms ist 394, das des Wassers 18. In der Nähe von Absorptionsstreifen nehmen $(\omega_1^2 - \omega^2)$ und $(\omega_2^2 - \omega^2)$ exzeptionell große Werte an. Eine relativ geringe Änderung der Molekularstruktur kann mit einer durchgreifenden Änderung der Absorptionsfähigkeit verbunden sein. Daß die relativen Werte der Kerrkonstante sich zwischen 30000 und -700 bewegen, kann nach dem Gesagten nicht verwundern.

Zur Aufsuchung der Beziehungen, die zwischen der elektrischen Doppelbrechung und der Konstitution bestehen, muß man eine Funktion der Kerrkonstante auffinden, die wesentlich durch die Struktur des Stoffes bedingt ist. Langevins Formel kann geschrieben werden:

$$B_R = \frac{B \lambda n M}{(K + 2)^2 (n^2 + 2)^2 d} = \text{konst.} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(\sigma_1 - \sigma_2)}{T}$$

$$= \frac{1}{54} \cdot \left(\frac{8}{K + 2} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{\perp}^2 + 2} - \frac{n_{\parallel}^2 - 1}{n_{\parallel}^2 + 2} \right) \cdot \frac{M}{d}.$$

54. B_R stellt also die „elektrische Doppelbrechung der Molekularrefraktion“ einer 1 cm dicken Schicht der Sub-

stanz im inneren Felde 1 elektrost. Einh. dar. Bezüglich der Molekularrefraktion

$$\frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d}$$

haben sich Gesetzmäßigkeiten feststellen lassen. Es ist wahrscheinlich, daß auch B_R als eine spezifische Äußerung der stofflichen Natur Verwertung finden kann. B_R ist eine Funktion der Temperatur (T)

$$B_R \cdot T = \text{konstant},$$

der Frequenz ω des angewandten Lichtes, der Lage der Absorptionsstreifen und der Dissymmetrie des Moleküls (ω_1, ω_2).

Für dieselbe Flüssigkeit sind $\omega_1, \omega_2, \alpha_1$ und α_2 Konstanten. Die Dispersion von B_R ist bestimmt durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} \sigma_1 - \sigma_2 &= \sum \frac{\varepsilon^2}{m(\omega_1^2 - \omega^2)} - \sum \frac{\varepsilon^2}{m(\omega_2^2 - \omega^2)} \\ &= \sum \frac{\varepsilon^2(\omega_2^2 - \omega_1^2)}{m(\omega_1^2 - \omega^2)(\omega_2^2 - \omega^2)}. \end{aligned}$$

Absorbiert die Flüssigkeit ausschließlich ultraviolette Strahlen, so sind $\omega_1 > \omega$ und $\omega_2 > \omega$. Bei Abnahme der Wellenlänge wird ω größer. Die Differenzen $\omega_1^2 - \omega^2$ und $\omega_2^2 - \omega^2$ werden kleiner. B_R wird also je größer, desto kleiner die Wellenlänge des angewandten Lichtes ist. Bei Substanzen, die nur im Ultrarot absorbieren, findet das Gegenteil statt. Schwefelkohlenstoff ist nach Ångström¹⁾ hervorragend durchsichtig für die ultraroten Strahlen. Nach Pauer²⁾ absorbiert Schwefelkohlenstoff dagegen alle Wellenlängen kleiner als $373 \mu\mu$. Äthyläther ist nach Soret und Lapraik³⁾ äußerst durchsichtig im Ultraviolett, im Ultrarot beginnt die Absorption nach Puccianti⁴⁾ schon bei $870 \mu\mu$. Aus den Untersuchungen Lyons⁵⁾ habe ich die Dispersion von B_R dieser beiden Flüssigkeiten berechnet. Die Werte B_R in den Tab. 5 und 6 zeigen einen deutlichen Gang, der im vorhergesagten Sinne bei den angeführten Substanzen zu erkennen ist.

1) K. Ångström, Öfvers. Vet. Ak. Förh. 7. p. 331. 1890.

2) J. Pauer, Ann. d. Phys. 61. p. 363. 1897.

3) J. L. Soret u. W. Lapraik, Journ. chem. soc. 37. p. 168. 1881.

4) L. Puccianti, Nuovo Cim. (4) 11. p. 241. 1900.

5) N. Lyon, Ann. d. Phys. 46. p. 753. 1915.

Tabelle 5.
Schwefelkohlenstoff

Wellenlänge in $\mu\mu$	$B_R \cdot 10^{14}$
497,2	430
508,6	422
527,0	415
546,1	408
589,3	405
610,0	400

Tabelle 6.
Äthyläther

Wellenlänge in $\mu\mu$	$B_R \cdot 10^{14}$
470	– 79,8
500	– 81,6
527	– 82,7
560	– 85,0
617	– 88,0
645	– 91,0

Die Größe von B_R im durchsichtigen Gebiete hängt also von der Lage der Absorptionsstreifen ab. *Bei Annäherung an das Absorptionsgebiet wird die Doppelbrechung größer.* Es ist daher sinnlos, die Werte B_R für Substanzen mit gänzlich verschiedenen Absorptionsspektren zu vergleichen.

Für die in den Tab. 1–4 angeführten Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstante ($K_{\lambda=\infty}$), Brechungsindex (n_D) und Dichte (d) bestimmt sind, habe ich den Ausdruck

$$\frac{B M n}{d \cdot (K + 2)^2 (n^2 + 2)^2} = \frac{B_R}{\lambda}$$

berechnet. Der absolute Wert von B_R konnte nicht berechnet werden, da man aus der Arbeit Leisers nicht ersehen konnte, für welches Licht er seine Einstellungen gemacht hat.

Wie man aus den Tabellen ersieht, sind die Unterschiede zwischen den Werten von B_R verschiedener Substanzen klein. Die Nitroverbindungen, Nitrobenzol und O-Nitrotoluol, nehmen keineswegs eine Sonderstellung, durch hohe Konstanten ausgezeichnet, ein. Jod-, Brom-, Chlor- und Nitrobenzol besitzen fast ähnliche Werte von B_R . Der NO_2 -Substituent hat jedoch einen etwas größeren Einfluß auf die Größe von B_R als der J-Substituent, dieser wiederum als Br, diese als Cl. Dieser Gang bei den Werten von B_R beruht wahrscheinlich nicht auf der verschiedenen Dissymmetrie genannter Flüssigkeitsmoleküle, sondern auf den verschiedenen Absorptionsspektren dieser Flüssigkeiten. Nitrobenzol absorbiert schon Strahlen von der Wellenlänge $392 \mu\mu$; bei den Halogensubstitutionsderivaten rückt die Absorption gegen das sichtbare Ende des Spektrums mit zunehmendem Atomgewicht

des substituierten Halogens. Anilin zeigt im Gegensatz zu Nitrobenzol starke Absorption im roten Spektralgebiet zwischen 700—800 μ . Diese Verschiedenheit in den Absorptionsspektren ist wahrscheinlich die Ursache zu dem großen Unterschiede zwischen den Werten von B_R dieser beiden Flüssigkeiten.

Aus der Tab. 3 geht hervor, daß *o*-Nitrotoluol, *m*-Nitrotoluol und *m*-Chlortoluol dieselben Werte von B_R besitzen. *Die Größen B_R nahe verwandter Stoffe mit ähnlichen Absorptionsspektren sind also fast unabhängig von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung im Benzolring.*

Kerr fand, daß die Flüssigkeiten in zwei Klassen, positive und negative, hinsichtlich der hier betrachteten elektro-optischen Erscheinung zerfallen. Er nannte jene Flüssigkeit positiv, in welcher $n_{\perp} > n_{\parallel}$. Aus dem Gesagten kann man einen inneren Zusammenhang zwischen dem Zeichen der Kerrkonstante und der Lage der Absorptionstreifen vermuten. Da eine relativ geringe Änderung der Molekularstruktur mit einer durchgreifenden Änderung der Absorptionseigenschaft verbunden sein kann, ist es verständlich, daß nahe verwandte Flüssigkeiten verschiedenes Zeichen der Kerrkonstante zeigen. Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Hexan, Pyrrol absorbieren ausschließlich die ultravioletten Strahlen. Diese Substanzen besitzen positive Kerrkonstanten. Glycerin, Paraldehyd, Äthyläther absorbieren nur im ultraroten Spektralgebiet. Diese Flüssigkeiten sind elektro-optisch negativ.

Hartley und Huntington¹⁾ fanden, daß die normalen Alkohole der Serie $C_n H_{2n+1} OH$ hervorragend durchsichtig für die ultravioletten Strahlen sind. Nach Julius²⁾ zeigen alle Verbindungen, welche das Radikal $C_n H_{2n+1}$ enthalten, starke Absorption im Ultrarot. Aus Tab. 4 geht hervor, daß die normalen Alkohole negative Kerrkonstanten besitzen.

Benzol und die sich aus ihm ableitenden Kohlenwasserstoffe (Toluol, Cymol, Mesitylen, Xylol), Phenole, Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukte absorbieren die ultravioletten Strahlen in außerordentlich hohem Grade. Diese Flüssigkeiten haben positive Kerrkonstanten. Das Zeichen der Kerrkonstante hängt also von der Absorption ab. Absorbiert die

1) W. N. Hartley u. A. K. Huntington, Phil. Trans. **170**, p. 257, 1879.

2) W. H. Julius, Verh. K. Akad. van Wet. Amsterdam **1**, p. 1. 1892.

Flüssigkeit hauptsächlich die ultravioletten Strahlen, so ist die Kerrkonstante positiv; absorbiert sie aber hauptsächlich die ultraroten Strahlen, so ist die Konstante negativ.

Zusammenfassung. — Die Kerrsche Konstante (B) ist eine Funktion mehrerer Konstanten, die erheblich variieren für verschiedene Substanzen, und sie kann daher nicht als eine charakteristische Größe der chemischen Struktur betrachtet werden. Die elektrische „Doppelbrechung der Molekularrefraktion“ einer 1 cm dicken Schicht der Substanz im inneren Felde 1 elektrost. Einheit.

$$\left(\frac{3}{K+2}\right)^2 \left(\frac{n_{\perp}^2-1}{n_{\perp}^2+2} - \frac{n_{\parallel}^2-1}{n_{\parallel}^2+2}\right) \frac{M}{d} = \frac{54 \cdot B \lambda n M}{(K+2)^2 (n^2+2)^2 d}.$$

hängt von der Frequenz des angewandten Lichtes, der Lage der Absorptionsstreifen, der Dissymmetrie des Moleküls und der Temperatur der Substanz ab. Für nahe verwandte Stoffe mit ähnlichen Absorptionsspektra ist dieser Ausdruck fast unabhängig von der Natur der Substituenten und ihrer Stellung in der Kohlenstoffkette. Absorbiert die Flüssigkeit hauptsächlich die ultravioletten Strahlen, so ist die Kerrsche Konstante positiv; absorbiert sie aber hauptsächlich die ultraroten Strahlen, so ist die Konstante negativ.

Upsala, November 1917.

Physikal. Institut d. Univ.

(Eingegangen 1. Dezember 1917.)