ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten; von Yngve Björnståhl.*

I. Die Lichtextinktion anisotroper Flüssigkeiten.

Als Lehmann¹⁾ in den neunziger Jahren erst die Ansicht, daß die kristallinen Flüssigkeiten aus einer Komponente beständen, aussprach, wurde ein lebhafter Widerspruch erregt, der übrigens noch nicht völlig beseitigt ist. Die trüben Flüssigkeiten, die man kannte, Suspensionen oder Emulsionen, waren Gebilde, von mindestens zwei Komponenten zusammengesetzt. Es lag auf der Hand, zu vermuten, daß es sich hier um etwas Ähnliches handelte.

Mit diesem Ausgangspunkte wurden eine Menge vergleichender Versuche gemacht, um die hypothetischen Emulsionen, z. B. durch Kataphorese, Zentrifugieren usw. zu klären. Man suchte überhaupt Analogien zwischen den kristallinen Flüssigkeiten und Zweikomponentensystemen nachzuweisen.

De Kock²⁾ war der erste, der ihre Absorptionsspektren untersuchte. Christiansen³⁾ hatte gefunden, daß Systeme von zwei Komponenten, die denselben Brechungsindex, aber verschiedene Dispersion haben, eine selektive Absorption, eine deutliche Färbung des durchgehenden Lichtes hervorbringen. Diese Färbung ist außerdem mit der Temperatur veränderlich. De Kock untersuchte p-Azoxyanisol spektroskopisch, stellte aber fest, daß die durchsichtige und die trübe Phase dasselbe Absorptionsspektrum besitzt.

Schenck⁴⁾ hat die Veränderung der Trübungsintensität mit der Temperatur untersucht. Geht man von der Emulsionshypothese Tammanns aus, so ist die klare Phase als eine Lösung einer Verunreinigung in der Grundsubstanz anzusehen. Bei dem Trübungspunkte wird die eine Komponente

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**. p. 401. 1890; vgl. Ann. d. Phys. **5**. p. 236. 1901.

2) A. C. De Kock, Zeitschr. f. physik. Chem. **48**. p. 166. 1904.

3) C. Christiansen, Wied. Ann. **23**. p. 298. 1884.

4) R. Schenk, Ann. d. Phys. **9**. p. 1053. 1902.

tropfenweise abgetrennt. Die Menge abgeschiedener Tropfen muß eine Temperaturfunktion sein und die Trübungsintensität bei sinkender Temperatur zunehmen. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Glansschen Spektrophotometers ausgeführt. Bei der Untersuchung wurde ein Gebiet in Gelb $\lambda = 591 - 576 \mu\mu$ benutzt. Die Substanz, p-Azoxyanisol, befand sich in einem Troge, der so bemessen war, daß die Dicke der absorbierenden Schicht 0,5 mm betrug. Der Trog wurde auf 150° erwärmt und wurde dann vor dem Spalte des Spektrophotometers der freiwilligen Abkühlung überlassen. Die Extinktion der kristallinen Flüssigkeit zeigte bei der Abkühlung keine Verstärkung, sondern erwies sich als völlig konstant.

Im Zusammenhange mit den schon im Jahre 1914 begonnenen und von Prof. The Svedberg angeregten Untersuchungen über den Einfluß der elektrischen und magnetischen Felder auf die Lichtextinktion der anisotropen Flüssigkeiten habe ich auch einige Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten der Lichtextinktion gemacht.

Die Versuchsanordnung.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines König-Martensschen Spektrophotometers (Fig. 1, *F*) ausgeführt, für dessen nähere Beschreibung wir auf diese Annalen (p. 986. 1903) verweisen. Die Substanz befand sich in der Küvette *G*, die in einen Ölthermostaten *T* niedergesenkt war. Es ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, eine Küvette aus Glas herzustellen, welche die Erhitzung auf höhere Temperaturen verträgt. Schließlich wurde von Leybolt-Köln eine brauchbare Küvette, die mit Zinkborat gekittet war, erhalten. *B* ist die Beleuchtungsanordnung, *H* eine Quecksilberbogenlampe von Heraeus-Hanau nebst Vorschaltungswiderstand ω . Das Aussehen des Thermostaten, der aus Messing hergestellt ist, geht aus der Fig. 2 hervor. Die Beobachtungen wurden durch die Fenster *F* gemacht. Als Badeflüssigkeit diente Paraffinöl. Es erwies sich als sehr schwierig, die Fenster zu dichten; das Öl durchdringt nämlich bei höheren Temperaturen gewöhnliche Packung (Leder usw.) und vereitelt völlig die Messungen. Nach mehreren mißlungenen Versuchen ergab sich, daß weiches Blei sich mit Vorteil als Packung benutzen ließ. Auf diese Weise wurde eine beinahe vollständige Dichtung erhalten. Der Thermostat wurde durch einen Widerstand $= 60 \Omega$

geheizt, 0,2 mm Nickelindraht, der um den durch eine dünne Asbestschicht isolierten Teil gewickelt war. Außerhalb des Drahtes befinden sich 5—6 Asbestplatten, und das Ganze ist von einer dünnen Hülle aus blankem Messing umgeben. Durch den Widerstand W (Fig. 1) wurde der Heizungsstrom nach der gewünschten Temperatur geregelt (1,1—1,3 Amp.). Der Deckel ist auch mit Bleidichtung versehen und durch 6 Schrauben an dem unteren Teile befestigt. Die Temperatur

Fig. 1.

wurde mit Hilfe eines durch das Loch M getauchten Thermometer, dessen Kugel in gleicher Höhe wie die absorbierende Schicht ist, bestimmt. Das Öl wurde mittels zwei durch einen Elektromotor betriebene Rührer in kräftige Bewegung versetzt. Durch zwei Zwischenwände aus dünnem Bleche, unten mit Löchern versehen, wurde eine völlig regelmäßige Strömung bewirkt. Weil Paraffinöl bei höherer Temperatur einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt, wurde der Raum zwischen der Küvette und dem Deckel mit Sämschleder gedichtet. Die Küvette war durch 3 Schrauben an der senkrecht beweglichen Stativplatte S , die längs den 3 Stativen T verschiebbar war, befestigt und wurde durch dieselben Schrauben $K_1 K_2 K_3$ so orientiert, daß die gegen das Spektrophotometer gekehrten Flächen der Küvette und des Fensters parallel

wurden. Der Thermostat wurde dann so gedreht, daß die Kollimatorachse eine Normale des Fensters bildete.

Fig. 2.

Weil Paraffinöl durch andauernde Erhitzung gelb gefärbt wird, wurde das Öl, sobald man die kleinste Schattierung in Gelb bemerken konnte, gewechselt. Um diesen Einfluß ferner zu eliminieren, wurde bei den Extinktionsmessungen die Methode des Schulzesehen Glaskörpers benutzt, d. h. es wurde der Unterschied der Extinktion zwischen zwei Schichten verschiedener Dicke bestimmt. Der Glaskörper bestand bei der Mehrzahl der Messungen von einer Glasplatte von 0,89 mm Dicke.

Fig. 2.

Um das magnetische Feld der Heizungsspirale zu eliminieren, war der obere Teil (über den Fenstern) der Heizungsspirale in entgegengesetzter Richtung gegen den niederen gewickelt. Das resultierende Feld in der anisotropen Flüssigkeit, die sich zwischen den beiden Teilen befand, ist gleich Null.

Bei einem Versuche (Azoxyanisol, p. 175, Tab. 4) waren diese Vorsichtsmaßregeln nicht vorgenommen worden. Nach Svedberg¹⁾ ist inzwischen ein Feld von mindestens 100 Gauß erforderlich, um eine merkliche Änderung der Leitfähigkeit hervorzurufen. Das Feld erreichte aber zufolge der Heizungsspirale höchstens 5–10 Gauß, und seine Einwirkung dürfte deshalb vernachlässigt werden.

Die Beleuchtungsbedingungen.

Um die Beleuchtungsanordnung zu konstruieren, wurde der Gesichtsfeldwinkel des Spektrophotometers, d. h. der körperliche Winkel, innerhalb welchem ein leuchtender Punkt

1) The Svedberg, Ann. d. Phys. **44**, p. 1134. 1914.

sich befinden muß, um Licht in das Spektrophotometer zu werfen, bestimmt. Wenn eine große beleuchtete Fläche senkrecht gegen die Kollimatorachse vor den Spalt

Fig. 3.

gestellt wird, so erscheint, wenn das Okularnicol weggenommen wird, die ganze Fläche des Objectives gleichförmig beleuchtet. Wird ein undurchsichtiger Schirm zwischen den Spalt und die Fläche eingeführt, so tritt an der Objectivfläche in dem Augenblicke ein Schatten hervor, als der Schirm den wirksamen Lichtkegel tangiert. Auf diese Weise kann das Gebiet der leuchtenden Fläche, welches der körperliche Winkel ausschneidet, bestimmt werden. Das Aussehen des Gesichtsfeldwinkels ist

Fig. 4.

aus der Fig. 3 ersichtlich. Auf Grundlage derselben wurde die Beleuchtungsanordnung konstruiert (Fig. 4). Der von Martens¹⁾ angegebene Grundsatz, daß man denselben Teil der Lichtquelle benutzt, um die beiden Spalten zu beleuchten, ist befolgt worden (Fig. 5). Die Milchglasscheibe *A* (Figg. 4 u. 5), welche als sekundäre Lichtquelle dient, deckt den Beleuchtungsspalt. *B* ist ein aus drei Linsen zusammengesetztes System, welches zwei reelle Bilder *A'* des Beleuchtungsspaltcs ergibt. Die Fig. 4a deutet an,

Fig. 4a.

wie die Linsen *D* und *D'* aus einer größeren Linse geschnitten sind. Das System hat eine Brennweite von 5 cm. Das Beleuchtungsrohr wird von einem Stativ, das längs einem an dem Spektrophotometer befestigten Arme verschoben werden kann, getragen. Der Stativteil *E* gleitet in einer Spur, welche Anordnung eine Verschiebung seitwärts erlaubt. Das Rohr ist schließlich nach zwei Richtungen lenkbar.

Die Beleuchtungsanordnung wird in folgender Weise einjustiert. Nachdem das Nicol weggenommen ist, wird eine

Fig. 5.

¹⁾ F. F. Martens, l. c.

Glühlampe vor die Okularplatte placiert. Das Beleuchtungsrohr wird gedreht, bis die beiden Bilder an der Mattglasscheibe zusammenfallen.

Die Ausführung der Messungen.

Nach sorgfältiger Reinigung wird die Kuvette mit einer abgewogenen Menge der resp. Substanz gefüllt, in dem Stativ *S* festgeschraubt und in das Öl getaucht. Die Kuvette und der Thermostat werden orientiert (vgl. p. 163). Der Heizungsstrom wird geschlossen und die Umrührer in Bewegung gesetzt. Der Glaskörper wird verschoben, bis der eine Lichtkegel sich in seiner Mitte befindet. Die Temperatur wird eingestellt. Wenn Gleichgewicht der Temperatur eingetreten ist, sind keine Schlieren in dem Öle vorhanden.

Bezeichnungen.

Die Intensität des einfallenden Lichtes

→ J_1^0 J_2^0

Fig. 6.

Die Intensität des Lichtes
nach Passieren

durch die

isotrope Phase	{	A. Ohne Glaskörper	J_1	J_2	(α_0)
		B. Mit Glaskörper links	J_1'		(α_1)
anisotrope Phase	{	C. " " "	J_1''	J_2''	(α_2)

α ist der Winkel, um den man das Nicol von der Nullstellung, wenn das rechts sichtbare Vergleichsfeld ausgelöscht ist, drehen muß, um gleiche Helligkeit der Vergleichsfelder hervorzurufen.

Wenn k der Absorptionskoeffizient ist, so ergibt sich

$$\text{A. } \frac{J_2}{J_1} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0 = \frac{J_2^0}{J_1^0},$$

$$\text{B. } \begin{aligned} J_1' &= J_1^0 e^{-k(b-a)} \\ J_2 &= J_2^0 e^{-kb} \end{aligned} \quad \frac{J_2}{J_1'} = (\operatorname{tg}^2 \alpha_0) e^{-ka} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1,$$

$$\begin{aligned} C. \quad J_1'' &= J_1^0 e^{-k(b-a)}, \\ J_2'' &= J_2^0 e^{-kb}. \end{aligned}$$

Aus A. und B. erhält man für die isotrope Phase

$$\begin{aligned} \frac{J_2}{J_1'} &= \operatorname{tg}^2 \alpha_0 e^{-ka} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1, \\ k &= \frac{2}{a} \log \frac{\operatorname{ctg} \alpha_1}{\operatorname{ctg} \alpha_0}. \end{aligned}$$

Und für die anisotrope Phase

$$k = \frac{2}{a} \log \frac{\operatorname{ctg} \alpha_s}{\operatorname{ctg} \alpha_0}.$$

Wendet man statt k den Extinktionskoeffizienten ε , definiert durch $J = J_0 10^{-\varepsilon a}$, an, so berechnet sich

$$\varepsilon = k^{10} \log e = \frac{2}{a}^{10} \log \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{\operatorname{ctg} \alpha_0}.$$

Es wäre vorteilhaft gewesen, wenn man den Glaskörper in der anisotropen Flüssigkeit hätte verschieben können. Man hätte dann den Extinktionskoeffizienten ε mit größter Genauigkeit aus den beiden Winkeln α_2 und α_2' bekommen. Doch ist es nicht möglich, diese Methode zu benutzen, weil die Flüssigkeit durch mechanische Einwirkung seine Konfiguration verändert. Es wird deshalb notwendig, den Wert α_0 der isotropen Phase auch für die anisotrope zu akzeptieren.

Die Dicke a des Glaskörpers wurde mit Mikrometerschraube gemessen. Die Änderung der Dicke mit der Temperatur ($< 0,1$ Proz.) kann vernachlässigt werden. Die Objektivspaltbreite war $0,3$ mm. Weil die Wände der Küvette ziemlich dick waren, mußten die Änderungen der Temperatur ziemlich langsam vor sich gehen, um die Temperaturbestimmung zu ermöglichen. Mit Hilfe der bekannten und besonders bestimmten Schmelz- und Klärungspunkte der Substanzen wurde eine Korrektur erhalten, welche der abgelesenen Temperatur hinzuzufügen ist.

Die Kurvenzeichnung Fig. 7 zeigt die Extinktion in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Versuche mit *p*-Azoxyphenetol. Die Kurve ist sehr unregelmäßig. Um festzustellen, daß die Diskontinuitäten nicht auf Schlieren in dem Öle beruhten, wurde die Küvette weggenommen und durch eine gefärbte Glasscheibe ersetzt. Die Schwankungen des Extinktionskoeffizienten waren indessen sehr unbedeutend.

Weil das Gesichtsfeld häufig nicht ganz homogen war, muß man die Beobachtungsfehler als ziemlich groß annehmen. Eine Überschlagsrechnung ergibt:

$$10^{-\varepsilon \alpha} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \alpha_0},$$

$$- \alpha \Delta \varepsilon = 2 \left[\frac{\Delta \alpha}{\operatorname{tg} \alpha \cos^2 \alpha} + \frac{\Delta \alpha_0}{\operatorname{tg} \alpha_0 \cos^2 \alpha_0} \right] 10 \log e.$$

Fig. 7. $\rightarrow T$

Weil hier der relative Fehler von ε gilt, kann man den letzten Ausdruck, der α_0 enthält, vernachlässigen.

$$\left| \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} \right| = \frac{4}{\alpha \varepsilon} \frac{\Delta \alpha}{\sin 2 \alpha} 10 \log e.$$

Setzen wir $\Delta \alpha = \pm 0,5^\circ$ und nehmen wir einige Werte aus Tab. 1, so berechnet sich

α	ε	$\Delta \varepsilon$	$\frac{100 \Delta \varepsilon}{\varepsilon}$
22,0°	11,2	0,22	2,0
19,2	12,7	0,24	1,9
17,1	13,4	0,26	1,9

Die α -Werte sind Durchschnittswerte von vier Ablesungen, welche genauer als bis auf $0,5^\circ$ festgestellt worden sind. Der Einfluß des Beobachtungsfehlers auf das Resultat beträgt ca. 2 Proz. Die Schwankungen der Extinktionskoeffizienten sind inzwischen vom Betrage 20 Proz.

Man muß hieraus schließen, daß die anisotrope Flüssigkeit eine Extinktion besitzt, die nicht konstant ist. Wird die Extinktion bei einer bestimmten Temperatur gemessen, so sind die erhaltenen Werte mit der Zeit veränderlich.

Frägt man nach der Ursache dieser Fluktuationen, so liegt es auf der Hand, sie als Schwankungen der Orientierung

oder eventuell der Größe der Schwärme anzusehen, eine Möglichkeit, die doch sehr unwahrscheinlich ist, weil solche nicht hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet sind.¹⁾

Man dürfte auch auf die eventuelle Einwirkung der Küvette Rücksicht nehmen. Bekanntlich hat Manguin²⁾ Fluktuationen des Lichtes, welches durch eine im longitudinalen Magnetfelde befindliche Schicht von p-Azoxyanisol gegangen war, beobachtet. Die Schwankungen der Extinktion scheinen doch nicht auf dieser Ursache zu beruhen, weil ihre Periode eine andere ist.

Betrachtet man die anisotrope Flüssigkeit von der Seite mit einem schwach vergrößernden Mikroskope, während ein enges Strahlenbündel hineingeschickt wird, so sieht man Schlieren, welche ihr Aussehen wechseln, mit anderen Worten: die Flüssigkeit besitzt eine zufällige Konfiguration, welche eine Schwankung der Extinktion innerhalb gewisser Grenzen gestatten. (In Fig. 7 mit ----- bezeichnet.)

Infolgedessen ist man geneigt, die Schlieren aus einer unregelmäßigen Erhitzung herzuleiten. Es entstehen Strömungen in der Flüssigkeit, die Schwärme werden in kleinen Gebieten orientiert. Aus den folgenden Versuchen ergibt sich indessen, daß eine rasche Erhitzung keinen Einfluß auf die Veränderlichkeit der Schlieren zu haben scheint.

Trägt man die Temperaturen als Abszissen und die Extinktionskoeffizienten als Ordinaten auf, so bekommt man eine Kurve, die hinsichtlich des Temperaturgefälles mehr oder weniger regelmäßig ist. Wenn das Gefälle groß ist, wird die Konfiguration der Flüssigkeit während des Versuches ziemlich beständig; anderenfalls scheint die Struktur sich zu ändern. Bei einem Versuche mit sehr kleinem Temperaturgefälle,

$$\left[= \frac{0,3^{\circ}}{1 \text{ min}} \right],$$

ergab sich die $T\varepsilon$ -Kurve (Fig. 8, Tab. 1). Es erhellt trotz der Zickzackform, daß die Extinktion mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Tatsache geht besser aus Diagramm Fig. 9 hervor. Das Temperaturgefälle war bedeutend

1) Vgl. The Svedberg, Ann. d. Phys. 49. p. 437. 1916.

2) Ch. Manguin, Compt. rend. 152. p. 1680. 1911.

größer, ca. $0,6^{\circ}/1$ min; die $T\varepsilon$ -Kurve zeigt ein regelmäßigeres Aussehen. Bei noch größerem Temperaturgefälle wird natür-

Fig. 8.

Tabelle 1.

$\lambda = 546 \mu\mu \quad \alpha_0 = 51,9$			$\lambda = 578 \mu\mu \quad \alpha_0 = 52,0$			$\lambda = 622 \mu\mu \quad \alpha_0 = 51,8$		
T	a	ε	T	a	ε	T	a	ε
138,5	22,0	11,2	138,8	24,2	10,2	139,0	29,1	8,0
139,8	22,8	10,8	140,0	29,9	7,8	140,0	34,4	6,1
140,3	26,0	9,4	141,0	32,2	6,9	141,1	34,8	5,9
142,2	25,1	9,8	142,7	31,5	7,2	143,3	35,7	5,6
144,3	24,6	10,0	145,4	29,8	7,8	146,4	34,9	5,8
148,0	24,0	10,3	148,2	30,9	7,4	149,5	27,0	8,9
150,4	20,7	11,9	150,9	26,0	9,4	151,5	28,5	8,1
153,2	18,8	12,7	153,8	28,3	8,5	154,3	32,2	6,9
155,5	22,4	11,1	156,4	28,2	8,5	156,7	30,5	7,5
157,8	19,2	12,7	157,8	23,2	10,7	158,3	29,1	8,1
158,8	19,0	12,8	159,2	23,1	10,7	159,8	26,8	9,0
161,8	19,0	12,8	162,1	26,8	9,1	162,1	26,8	9,0
163,9	17,1	13,9	164,5	19,1	12,8	165,2	23,4	10,5
166,0	17,1	13,9	166,0	17,1	13,9	167,2	(27,0)	(9,4)
167,1	Kl. p.		166,9	21,4	11,5			

lich die Temperaturbestimmung illusorisch, obgleich man noch regelmäßigeren Kurven erhält (Diagr. Fig. 10 und Tab. 3).

Die im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Versuche beziehen sich auf Azoxyphenetol.

Betreffend p-Azoxyanisol sind die Verhältnisse ganz ähnlich, und zwar nimmt die Extinktion mit abnehmender Temperatur ab (Diagr. Fig. 11 und Tab. 4).

Fig. 9.

Tabelle 2.

 $\lambda = 492 \mu\mu$

T	a	a_0	ε	T	a	a_0	ε
176,0	22,8	47,5	9,25	151,6	14,0		16,3
171,2	27,0	52,8	9,21	145,6	15,7		15,1
167,1				142,0	17,7		13,8
166,1	6,3	52,8	24,2	139,9	17,6		13,9
162,3	9,5		20,2	139,0	17,0		14,2
159,8	13,5		16,6	137,0	20,2		12,5
156,8	10,9		18,8	134,6	19,1		13,1

 $\lambda = 546 \mu\mu$ $\lambda = 578 \mu\mu$

T	a	a_0	ε	T	a	a_0	ε
178,1	46,5	47,5	0,35	174,0	47,3	47,5	0,09
170,5	51,5	52,8	0,47	170,2	52,2	52,8	0,22
167,1				167,1			
166,1	21,9	52,8	11,6	165,5	26,4	52,8	9,5
162,0	24,4		10,4	161,9	29,4		8,3
159,7	25,6		9,9	159,7	28,3		8,7
156,8	25,9		9,8	156,7	29,7		8,2
149,7	28,0		8,9	149,3	31,1		7,6
145,4	27,8		9,0	145,4	33,0		6,9
141,6	29,9		8,1	141,4	34,7		6,3
139,8	31,1		7,6	139,8	35,2		6,1
139,0	30,7		7,8	138,9	34,7		6,3
136,8	30,7		7,8	136,7	36,0		5,8
134,1	31,3		7,6	134,0	34,3		6,4
130,5	17,1		14,2	128,7	22,7		11,2
121,4	24,5		10,6	116,3	25,3		10,1
104,1	26,5		9,5	104,0	30,4		7,9

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda = 622 \mu\mu$				$\lambda = 690 \mu\mu$			
T	α	α_0	ε	T	α	α_0	ε
173,0	47,4	47,5	0,05	172,0	46,9	47,5	0,22
169,0	52,4	52,8	0,14	168,6	51,9	52,8	0,31
167,1				167,1			
165,0	30,4	52,8	7,9	164,2	34,5	52,8	6,4
161,6	32,0		7,3	161,2	35,2		6,1
169,3	30,8		7,7	159,0	33,0		6,9
156,7	32,2		7,2	156,6	37,1		5,4
148,7	34,5		6,4	147,9	39,6		4,5
145,2	35,2		6,1	145,1	39,9		4,5
141,1	37,8		5,2	140,8	43,2		3,3
139,7	38,5		4,9	139,5	40,7		4,2
138,7	38,4		5,0	138,6	42,0		3,7
136,6	37,2		5,4	136,3	34,7		4,5
133,6	39,5		4,6				
133,6	29,0		8,5				
133,1	25,0		10,1				
126,5	23,6		10,8				
117,3	26,9		9,7				
104,1	28,3		8,2

Fig. 10.

Tabelle 3.

$\lambda = 492 \mu\mu \quad \alpha_0 = 48,3^{\circ}$			$\lambda = 546 \mu\mu$			$\lambda = 578 \mu\mu$		
T	α	ε	T	α	ε	T	α	ε
166,5	5,7	19,8	165,5	19,3	11,6	162,3	24,2	7,5
158,1	7,9	17,1	159,0	20,1	9,2	157,0	25,0	7,2
151,4	10,7	14,6	152,4	21,4	8,6	151,9	25,3	7,1
146,2	14,7	11,9	147,6	21,9	8,4	145,7	26,6	6,6
139,5	16,3	11,0	142,0	23,9	7,6	140,0	27,2	6,4
			137,7	25,3	7,1	137,1	28,4	6,0

Fig. 11.

Tabelle 4.

 $a = 0,89 \text{ mm}$

$\lambda = 546 \text{ } \mu\mu \quad \alpha_0 = 43,7^\circ$			$\lambda = 578 \text{ } \mu\mu \quad \alpha_0 = 43,7^\circ$			$\lambda = 622 \text{ } \mu\mu \quad \alpha_0 = 43,7^\circ$		
T	a	ϵ	T	a	ϵ	T	a	ϵ
140,7	41,6	0,72	140,7	42,3	0,47	140,7	42,7	0,34
139,4	41,0	0,92	139,4	41,5	0,74	139,4	41,9	0,61
135,6			135,6			135,6		
133,8	15,2	12,3	133,8	18,6	10,2	133,8	24,5	7,22
132,6	15,3	12,2	132,8	19,2	9,75	133,2	24,6	7,16
130,7	16,0	11,7	130,5	21,1	8,85	129,7	24,3	7,30
128,4	17,9	10,6	128,6	20,2	9,30	129,0	25,2	6,90
126,4	18,0	10,5	126,4	20,6	9,08	125,0	25,4	6,83
124,5	17,4	10,9	125,5	21,1	8,85	124,2	24,5	7,21
121,8	18,4	10,3	124,3	20,9	8,94	122,2	25,1	6,94
121,3	18,0	10,5	121,9	22,1	8,34	121,1	25,5	6,78
119,1	18,2	10,4	121,2	21,8	8,49	119,1	26,2	6,46
117,3	18,2	10,4	119,2	23,6	7,64	116,6	26,3	6,42
116,2	18,5	10,2	117,2	21,5	8,87	116,2	26,8	6,22
			116,1	18,5	8,00			

Oberhalb des Klärungspunktes ist die Extinktion sehr klein und es war mit Hilfe der benutzten Versuchsanordnung nicht möglich, ϵ mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Es geht jedoch aus dem Diagramm Fig. 12 hervor, daß die anisotrope Flüssigkeit ein Absorptionsmaximum im Violett besitzt.

Die Extinktion der anisotropen Flüssigkeit nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab, in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei trüben Medien im allgemeinen.

Fig. 12.

Nach Rayleigh¹⁾ kann die Intensität des Lichtes, das ein trübes Medium kleiner Teilchengröße passiert hat, ausgedrückt werden

$$J = J_0 e^{-\frac{k a}{\lambda^4}} = J_0 M 10^{-\frac{k' a}{\lambda^4}} = J_0 M 10^{-\varepsilon a}.$$

In dieser Gleichung ist

- a die Schichtdicke,
- λ die Wellenlänge,
- ε der Extinktionskoeffizient,
- k, k' Konstanten.

Wenn man die Wellenlänge variiert, während die übrigen Größen konstant gehalten werden, wäre also $\varepsilon \lambda^4 = \text{const.}$ Wir untersuchen jetzt, ob die Extinktion einer anisotropen Flüssigkeit in analoger Weise ausgedrückt werden kann, d. h. wenn $\varepsilon \lambda^n = \text{const.}$ Man pflegt durch Prüfung von verschiedenen Werten von n (vgl. Pernter, Meteorolog. Optik), also durch sukzessive Annäherung, einen geeigneten zu suchen. Folgende Methode ist bequemer. Wird die Gleichung

$$\varepsilon \lambda^n = \text{const.}$$

logarithmiert, so ergibt sich

$$\log \varepsilon + n \log \lambda = \log k.$$

Trägt man $\log \varepsilon$ und $\log \lambda$ auf Koordinatenpapier ein, berechnet sich n aus den Winkelkoeffizienten

$$\left| \frac{\Delta \log \varepsilon}{\Delta \log \lambda} \right|.$$

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 41. p. 107. 1871; 47. p. 375. 1899.

Wenn n konstant ist, sollten die n -Werte in einer geraden Linie liegen. Es geht aus dem Diagramm Fig. 13 hervor, daß dies auch hier zutrifft.

Fig. 13.

Die Extinktion in dem Gebiete $\lambda = [546 \text{ (bis) } 690] \mu\mu$ scheint größtenteils auf die Diffusion des Lichtes anzukommen, d. h. auf Brechung und Reflexion, hervorgerufen und modifiziert durch die Diskontinuitäten der Brechungsindizes, welche die Schwarmgrenzen darstellen.

Daß $\lambda = 492 \mu\mu$ eine Ausnahme bildet, ist ja natürlich, weil die Flüssigkeit eine Absorptionsbande in diesem Gebiete des Spektrums besitzt.

n nimmt ein wenig mit steigender Temperatur ab.

T	n
137,5°	2,7
150,0	2,5
165,0	2,3

Der Ausdruck Rayleighs ist hergeleitet unter der Voraussetzung, daß die Teilchengröße klein ist, und entspricht dann den wirklichen Verhältnissen, wenn man von reiner Absorption absieht. Wenn die Korngröße zunimmt, muß man dem Exponenten n einen Wert $n < 4$ geben.

Von Hurion¹⁾ ist durch spektrophotometrische Messungen gezeigt worden, daß der Exponent n mit der Teilchengröße zunimmt. Diese Untersuchung ist insofern unvollständig, als keine Angaben der Teilchengröße vorliegen. Auch Mecklenburg²⁾, der Messungen über den Tyndalleffekt bei Schwefelsolen angestellt hat, fand, daß n mit zunehmender Teilchengröße abnimmt. Man kann sein Resultat in folgender Weise zusammenfassen: der Ausdruck Rayleighs ist geltend für ein Partikeldiameter $\sigma \leq 0,1 \mu$, für $0,85 > \sigma > 0,25$ ist n ca. 2.

Der Umstand, daß n bei Azoxyphenetol einen Wert von ca. 2,5 annimmt, deutet an, daß die Schwärme ziemlich große Komplexe sind.³⁾

In einer späteren Arbeit hat Rayleigh⁴⁾ gezeigt, daß seine Formel auch für Teilchen richtig ist, deren Durchmesser gleich 6—8mal λ ist, vorausgesetzt, daß die Differenz zwischen den Brechungsindizes der Partikel und dem Dispersionsmittel gering ist. Weil dies betreffend der anisotropen Flüssigkeiten zutrifft, so dürfte die Schwarmgröße bedeutend größer sein als die, welche bei einem unmittelbaren Vergleiche mit beispielsweise Mecklenburgs Ergebnissen hervorgeht.

Bose⁵⁾ hat, ausgehend von seiner kinetischen Theorie, angenommen, daß die Schwärme mit steigender Temperatur abnehmen.

Beobachtet man beispielsweise Azoxyanisol mit dem Mikroskope zwischen gekreuzten Nicols, so sieht man Gebiete mit wechselnden Farben. Benutzt man Lehmanns Methode und setzt eine kleine Menge Kolophonium zu, so werden die Grenzflächen bestimmter; es scheint, als ob die Flüssigkeit eine Suspension von Kristallkugeln wäre. Wenig oberhalb des Schmelzpunktes sind diese Kugeln groß, nehmen dann mit steigender Temperatur ab, werden aber niemals sehr klein, sondern werden sofort in der isotropen Schmelze verwandelt. Es ist plausibel, daß die Änderung der Kohäsion der Schwärme und der Lehmannschen Kristallkugeln mit der Temperatur

1) A. Hurion, Compt. rend. 112. p. 1431. 1891.

2) W. Mecklenburg, Koll.-Zeitschr. 16. p. 97. 1915.

3) Vgl. The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 16. p. 105. 1915; Ch. Mauguin, Compt. rend. 109. p. 1359. 1912.

4) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 90. p. 219. 1914.

5) E. Bose, Physik. Zeitschr. 12. p. 60. 1911.

von denselben Kräften bedingt ist; die Schwarmgröße nimmt also ab, wenn die Temperatur steigt. Dieses Ergebnis ist auch mit den Resultaten The Svedbergs¹⁾, welche durch Leitfähigkeitsmessungen in magnetischen Fehlern erhalten sind, im Einklange.

Die Extinktion nimmt mit steigender Temperatur zu. Geht man von der Annahme der Schwarmhypothese aus, daß die Schwärme die ganze Flüssigkeit ausfüllen, so muß die Schwarmgröße sich außerhalb des Gebietes, in welchem Proportionalität zwischen Teilchengröße und Extinktion herrscht, befinden. Vorausgesetzt, daß die Extinktion von der Diffusion des Lichtes bedingt ist, hat sie ein Maximum für eine bestimmte Teilchengröße. Bei einem Schwefelhydrosol befindet sich dieses Maximum bei ca. $0,6 \mu$.²⁾ Die Schwarmgröße muß also auf der anderen Seite dieses Maximums liegen. Es geht aus der Fig. 10 hervor, daß $\Delta \varepsilon / \Delta T$ für $\lambda = 578 \mu\mu$ kleiner ist als $\Delta \varepsilon / \Delta T$ für $\lambda = 546 \mu\mu$. Auch betreffend Azoxyanisol nimmt $\Delta \varepsilon / \Delta T$ ab, wenn λ zunimmt; für $\lambda = 622 \mu\mu$ ist selbst

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta J} = 0.$$

Für letztere Wellenlänge muß die Schwarmgröße die Abszisse des Maximums bilden. Die Verhältnisse sind durch das Diagramm Fig. 13a illustriert.³⁾ σ ist der scheinbare Durchmesser des Schwarmes.

Weil dieses Maximum bei diffusen Medien überhaupt erst bei verhältnismäßig großer Teilchengröße auftritt, kann man folgern, daß der Dispersitätsgrad der anisotropen Flüssigkeiten ein ziemlich niedriger ist.

In der vorhergehenden, sehr summarischen Behandlung des Problems der Extinktion ist die Änderung des Brechungs-

△ Existenzgebiet der anisotropen Flüssigkeit

× Infrarot (nach Moll u. Ornstein)

Fig. 13a.

1) The Svedberg, l. c.

2) N. Pihlblad, Zeitschr. f. physik. Chemie 92. p. 417. 1917.

3) Nach W. J. H. Moll u. L. S. Ornstein (Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam. p. 1112. 1917) ist der Temperaturkoeffizient der Extinktion im langwelligen Spektrum negativ.

indizes mit der Temperatur vernachlässigt worden. Dorn und Lohmann¹⁾ haben gezeigt, daß die Differenz $n_1 - n_2$ mit steigender Temperatur betreffs α -Äthoxybenzalamino- α -methylzimtsäureäthylester und andere anisotrope Flüssigkeiten abnimmt. Die Doppelbrechung ist positiv bei sämtlichen Substanzen, auch betreffend p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol. Es dürfte deshalb auch hinsichtlich letztgenannter Substanzen wahrscheinlich sein, daß $n_1 - n_2$ mit der Temperatur abnimmt.

Der Einfluß des Brechungsindizes auf die Extinktion berechnet sich²⁾

$$\varepsilon = \frac{\pi}{\lambda^4} \left(\frac{n_1 - n_2}{n_2} \right)^2.$$

Einer Abnahme der Differenz $n_1 - n_2$ entspricht also eine Verminderung der Extinktion. Unsere vorhergehenden Schlüsse sind also a fortiori richtig.

II. Über die Einwirkung eines elektrischen Feldes.

Die ersten Beobachtungen über die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf anisotrope Flüssigkeiten sind von Bredig und Schukowsky³⁾ gemacht worden. Sie versuchten durch ein elektrisches Feld die Teilchen zu entfernen, welche nach Tammann und Quincke in den kristallinen Flüssigkeiten suspendiert waren. Weder mit einer Spannung von ca. 70 Volt/cm noch mit höherer Spannung von einem Induktionsapparate beobachteten sie einige Klärung oder überhaupt einige Einwirkung. Die untersuchten Substanzen waren p-Azoxyanisol und Anisaldazin. Ebenso vergeblich waren die Versuche, die hypothetische Emulsion in ihre Bestandteile zu zerlegen, welche Coehn⁴⁾ ungefähr gleichzeitig vornahm.

The Svedberg⁵⁾ hat die Änderung der Leitfähigkeit in magnetischen und elektrischen Feldern untersucht. Aus

1) E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. **29**. p. 533. 1909.

2) L. V. Lorenz, Oeuvres **50**. p. 496.

3) G. Bredig u. N. Schukowsky, B. **37**. p. 3419. 1904.

4) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. **10**. p. 856. 1904.

5) The Svedberg, Arkiv f. Kemi usw., utg. av Svenska Vetenskaps-Akad. Stockholm **4** (39). 1913; **5** (11). 1914; Arkiv f. Matem. usw. utg. av K. Svenska Vetenskapsakad., Stockholm **9** (9). 1913; **9** (21). 1913; Ann. d. Phys. **44**. p. 1121. 1914; **49**. p. 437. 1916; Jahrb. d. Radioakt. **12**. p. 139. 1918.

gewissen kristallinen Flüssigkeiten können mit Hilfe eines Magnetfeldes anisotrope Medien von beliebiger Ausdehnung hergestellt werden. Ein elektrisches Feld scheint eine ähnliche Einwirkung zu haben. Bei vergrößerter Spannungsdifferenz nahm die Leitfähigkeit schneller zu als gemäß dem Ohmschen Gesetze.

Stellt man diese Ergebnisse mit den optischen Versuchen über anisotrope Flüssigkeiten in Magnetfeldern von Bose¹⁾, Wartenberg²⁾, Mauguin³⁾ und Verfasser⁴⁾ zusammen, so kann man nicht entgehen, den Schluß zu ziehen, daß die anisotropen Flüssigkeiten auch in optischer Hinsicht von einem elektrischen Felde beeinflußt werden müssen.

Orientierender Versuch.

Eine Glasküvette mit planparallelen Seitenflächen wurde mit p-Azoxyanisol gefüllt und in einem Ölbad geheizt. Ein Paar Elektroden von Platin (gegenseitiger Abstand 2 mm) wurden in die anisotrope Flüssigkeit getaucht und mit den Polen einer Akkumulatorenbatterie verbunden. Bei einer Spannungsdifferenz von 50 Volt wurde eine deutliche Abnahme der Intensität des durch das Feld gehenden Lichtes wahrgenommen. Der Effekt nahm mit der Spannung zu.

Wurde die Erscheinung durch ein schwach vergrößerndes

Fig. 14.

Mikroskop beobachtet, so wurde eine deutliche Ausströmung von dem Felde, in dem Augenblicke, wo die Elektroden geladen werden, beobachtet. Es schien, als ob eine heftige Volumenvergrößerung stattfände (Fig. 14).

Um das Verhältnis näher zu untersuchen, wurde ein Dilatometer, dessen endgültiges Aussehen aus Fig. 15 hervorgeht, benutzt. Das

Fig. 15.

1) E. Bose, Phys. Zeitschr. 12. p. 60. 1911.

2) H. v. Wartenberg, Physik. Zeitschr. 12. p. 837. 1911.

3) Ch. Mauguin, Compt. rend. 152. p. 1680. 1911.

4) Noch nicht publiziert.

Dilatometer wurde mit p-Azoxyphenetol gefüllt und in einen Ölthermostaten getaucht. Der Meniscus in dem Kapillarrohre wurde mit einem Ablesungsmikroskope beobachtet. Bei einer Spannungsdifferenz zwischen 0—540 Volt konnte irgend eine diskontinuierliche Ausdehnung bei Ladung nicht beobachtet werden. Die Leitungserscheinungen waren sehr störend. Der Versuch scheint zu zeigen, daß die eventuelle Volumausdehnung ganz momentan ist. Wahrscheinlich macht sich die momentane Strömung, der Trägheit der Kapillarsäule zufolge, nicht bemerkbar. Einen Versuch zur Auseinandersetzung vgl. p. 202.

Kataphorese.

Der bei den Bestimmungen der Extinktion benutzte Thermostat ermöglichte ein eingehendes Studium der Erscheinung. Beobachtet man die Flüssigkeit in dem Felde mit dem Mikroskope bei einer Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden = 200 Volt/cm, erscheint es, als ob ziemlich große Komplexe von den Elektroden ausgeschleudert würden und die Flüssigkeit durchzucken.

Bei Untersuchungen über den Kerreffekt hat man bei einigen Flüssigkeiten gefunden, daß sie sich in kleine abgegrenzte Gebiete zerteilen, welche von dem einen Pol zu dem anderen geschleudert werden. Man nimmt an, daß die Erscheinung sich auf Volumenladungen gründet. Es ist möglich, daß die oben beschriebene „Kataphorese“ eine Analogie hierzu bildet.

Die Erscheinung dauert unabhängig davon fort, daß die anisotrope Flüssigkeit die Elektroden berührt. Wenn man durch geeignete Erhitzung in der Nähe des Klärungspunktes einen anisotropen Flüssigkeitstropfen isoliert, setzt sich das Phänomen wie sonst fort (Fig. 16c). In einem solchen Flüssigkeitstropfen kann man bisweilen ein Tröpfchen in seiner kataphoretischen Bewegung verfolgen; es bewegt sich erst in der einen Richtung, trifft die Grenzfläche (anisotrop-isotrop) und kehrt dann zurück (Fig. 16a).

Die Natur der Kataphorese.

Weil keine Vorzugsrichtung der Bewegung in einer bestimmten Richtung vorhanden ist, dürfte es nicht wahrscheinlich sein, daß die Schwärme an und für sich geladen sind. Man kann die Doppelschichttheorie anwenden. Benutzt

man das Gesetz Coehns im Zusammenhange zwischen Dielektrizitätskonstante und dem Zeichen der Ladung, so ergibt sich folgendes Resultat. Die Schwärme besitzen eine Dielektrizitätskonstante, welche mit der Richtung variiert. Es sind nach Smoluehowski¹⁾ die Tangentialkomponenten der Stromlinien, welche das translatorische Moment der Kataphorese bewirken. Wir stellen uns einen Schwarm in der anisotropen Flüssigkeit vor (Fig. 16e). In dem Gebiete um die Achse der größeren Hauptdielektrizitätskonstante (mit $\uparrow$ bezeichnet) wird der Schwarm positiv, in dem Äquatorialgebiete negativ geladen. Je nach der Orientierung der Achse bewegt sich der Schwarm nach dem positiv oder negativ geladenen Pole. Eine Überschlagsrechnung zeigt jedoch, daß eine solche Anordnung wahrscheinlich, obgleich nicht not-

Fig. 16 b.

Fig. 16 c.

Fig. 16 a.

Fig. 16.

wendig, eine Vorzugsrichtung geben muß. Außerdem tritt mit höherer Feldstärke Orientierung ein; die Kataphorese würde dann nach einem Pole gerichtet sein, welches nicht mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmt. Es ist übrigens anzunehmen, daß die Schwärme bei den Elektroden aufgeladen werden. Diese Eventualität sticht inzwischen von dem oben beschriebenen Versuche ab, welcher zeigt, daß die Kataphorese von unmittelbarer Berührung zwischen der anisotropen Flüssigkeit und der Elektrode unabhängig ist. Die Möglichkeit, daß die Schwärme durch die scheinbaren Beladungen der Grenzfläche (anisotrop-isotrop) aufgeladen werden, scheint nicht plausibel zu sein, weil die Differenz der Dielektrizitätskonstanten der beiden Phasen klein ist.²⁾

1) L. Graetz, Handbuch d. Elektrizität usw. Bd. V, p. 92.

2) Vgl. p. 197.

Die Änderung der Extinktion mit dem elektrischen Felde.

Die früher benutzte Versuchsanordnung diente auch zur Messung der Lichtextinktion im elektrischen Felde. In die Küvette wurden zwei Elektroden aus Platin getaucht. Sie waren in Stativen, die man längs der Oberkante der Küvette verschieben konnte, festgeschraubt (Fig. 16). Der Thermostat und die Küvette wurden so orientiert, daß das eine Lichtbündel zwischen die Elektroden fiel. Wie im vorigen Falle wurde keine Vergleichsquelle benutzt, sondern ich ließ zunächst das andere Lichtbündel frei durch die Flüssigkeit passieren, um dann dem Spalt des Spektrophotometers zu begegnen. Es erhellt inzwischen aus p. 172, daß die natürliche Extinktion der anisotropen Flüssigkeit eine veränderliche Größe ist. Die Ergebnisse waren auch sehr unregelmäßig.

Ein Glaskörper, von etwas weniger Dicke als die absorbierende Schicht, wurde deshalb in die Küvette so eingelegt, daß ein Lichtbündel durch denselben geht. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Extinktion in Schichten $< 0,3$ mm konstant ist.

Bezeichnungen.

ϵ_0 der Extinktionskoeffizient im natürlichen Zustand

der anisotropen Flüssigkeit,

ϵ_1 „ „ in der Schicht $(b-a)$,¹⁾

ϵ „ „ unter Einwirkung des Feldes,

a die Dicke des Glaskörpers, α_1 und α_2 bzw. abgelesene Winkel ist,

1) Eventuell von ϵ verschieden.

ergibt sich

$$J_1 = J_1^0 10^{-\varepsilon_1(b-a)}$$

$$J_2 = J_2^0 10^{-\varepsilon_0 b}$$

$$J_2' = J_2^0 10^{-\varepsilon b}$$

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{2}{b} [\log \operatorname{ctg} \alpha_2 - \log \operatorname{ctg} \alpha_1].$$

Die Spannung wurde dem Widerstand Ω (Fig. 1), der an das Leitungsnetz der Stadt angeschlossen war, entnommen. V ist ein Voltmeter, φ ein Stromunterbrecher. Es wäre natürlich vorteilhaft gewesen, wenn man die Spannung von einer konstanten Stromquelle hätte erhalten können. Die Schwankungen waren indessen ziemlich klein, d. h. $< 0,5$ Proz., eine Genauigkeit, welche für diese Messungen völlig genügend erscheint.

Es ist einleuchtend, daß man nach dieser Methode die Extinktion der Flüssigkeit unter Einwirkung des elektrischen Feldes mit der Extinktion derselben Schicht im natürlichen Zustande vergleicht. Weil die letzte Größe nicht konstant ist, zeigten die ersten Messungen keine Übereinstimmung. Unter einem Mikroskope mit kleiner Vergrößerung erkennt man, daß die Flüssigkeit, nachdem die Spannung abgekoppelt ist, ein sehr schlierenfreies Ansehen annimmt. Wenn man eine solche präparierte Schicht als Anfangspunkt benutzt, gelingt es leicht, Serien von Kurven zu erhalten, welche gute Übereinstimmung zeigen.

Fig. 18.

Die Fig. 18 zeigt eine nach letzterer Methode erhaltene Kurve für Azoxyphenetol (Tab. 5, V = Volt/cm, d = Abstand zwischen den Elektroden). Die Einwirkung des Feldes ist bei kleiner Feldstärke höchst unbedeutend. Die Extinktion

steigt plötzlich bei ca. 100 Volt/cm und nimmt einen Wert an, der dann fast konstant ist; doch scheint eine wirkliche Sättigung nicht vorhanden zu sein.

Tabelle 5.

$$T = 147,2^\circ \quad b = 1,13 \text{ mm} \quad d = 6,21 \text{ mm}$$

V	$\lambda = 578 \mu\mu$		V	$\lambda = 578 \mu\mu$	
	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$		α	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	25,1	0	322	16,7	3,42
64,4	25,0	0,02	386	17,0	3,26
96,5	22,1	1,08	451	15,9	3,80
128,7	17,9	2,84	515	15,8	3,86
193,2	17,5	3,02	598	16,2	3,66
258	17,3	3,14	644	16,1	3,72

Dieses Diagramm weist eine gewisse Ähnlichkeit mit den Kurven auf, welche die Änderung der Leitfähigkeit im elektrischen Felde darstellen.¹⁾ Die kritische Spannung ist ungefähr dieselbe; ein Zustand der Sättigung wird ja keinesfalls erreicht.

Der Einfluß der Temperatur.

Wie man erwarten kann, nimmt der Effekt bei höherer Temperatur ab. Versuche wurden mit Azoxyphenetol bei $142,0^\circ$ — $152,0^\circ$ — $165,0^\circ$ gemacht (Tab. 6 u. Fig. 19). $\lambda = 578 \mu\mu$.

Tabelle 6.

$$b = 1,13 \text{ mm} \quad d = 5,05 \text{ mm}$$

T	142°		152°		165°	
	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	45,0	0	43,1	0	42,2	0
158,1	37,6	2,02	36,1	1,91	38,0	1,14
317	34,9	2,76	34,4	2,40	36,0	1,70
475	33,3	3,22	33,5	2,66	34,7	2,08
634	32,4	3,50	32,5	2,96	32,4	2,74
792	31,3	3,82	32,4	2,98	32,4	2,74
872	30,9	3,94	31,4	3,28	31,9	2,88

1) The Svedberg, Ann. d. Phys. 44. p. 1144. 1914.

Die Substanz besitzt eine gewisse Leitfähigkeit; man kann in Frage stellen, ob nicht die Wärmeentwicklung im Felde die Temperaturbestimmung (im Bade) illusorisch macht.

Fig. 19.

Die Leitfähigkeit des Azoxyphenetols ist nach The Svedberg¹⁾ von der Größenordnung 10^{-9} (Ohm/cm)⁻¹. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß die entwickelte Wärmemenge die Temperatur höchstens um einige Zehnteilsgrade per Minute vergrößert und also versäumt werden kann.

Der Einfluß der Wellenlänge.

Die Änderung der Extinktion im elektrischen Felde wurde für verschiedene Wellenlängen $\lambda = 546 \mu\mu$, $\lambda = 578 \mu\mu$, $\lambda = 622 \mu\mu$ bestimmt (Tab. 7, Fig. 20). Es stellt sich heraus, daß die Zunahme der Extinktion bedeutend größer für die großen als für die kleinen Wellenlängen ist.

Der Effekt bei Azoxyanisol ist kleiner (Tab. 8, Fig. 21).

Tabelle 7.

$T = 146,7^\circ$ $b = 1,13$ mm $d = 6,21$ mm

λ	546 $\mu\mu$		578 $\mu\mu$		622 $\mu\mu$	
V	α	$\epsilon - \epsilon_0$	α	$\epsilon - \epsilon_0$	α	$\epsilon - \epsilon_0$
0	20,5	0	24,6	0	30,5	0
64,4	20,6	0	24,4	0	30,2	0
128,7	15,8	2,14	18,5	2,42	22,1	2,84
193,2	15,6	2,24	17,8	2,72	21,6	3,04
257,6	15,6	2,24	17,0	3,10	20,3	3,58
322,2	15,7	2,20	17,5	2,86	20,8	3,36
386,4	15,0	2,56	17,6	2,82	20,8	3,36
450,5	15,7	2,20	17,5	2,86	19,6	3,86
515	15,0	2,56	16,8	3,20	19,0	4,12
644	13,8	3,24	16,5	3,34	18,1	4,52

1) The Svedberg, Ann. d. Phys. 44. p. 1132. 1914.

Fig. 20.

Tabelle 8.

 $T = 127,4 \quad b = 1,13 \text{ mm} \quad d = 4,70 \text{ mm}$

λ	546 $\mu\mu$		578 $\mu\mu$	
	a	$\epsilon - \epsilon_0$	a	$\epsilon - \epsilon_0$
0	13,6	0	17,4	0
85,2	13,5	0,08	17,0	0,20
170,4	13,4	0,12	16,9	0,20
255	13,5	0,08	16,4	0,48
340	12,7	0,54	16,5	0,42
426	12,5	0,66	15,3	1,04
511	12,6	0,62	15,2	1,10
596	12,6	0,62	15,6	0,88
681	12,4	0,76	15,2	1,10
766	11,9	0,88	14,9	1,20

Fig. 21.

Der Einfluß der Schichtdicke.

Die Erscheinung ist unabhängig von der Schichtdicke, wenn diese ca. 0,3 mm übersteigt. Für den Fall, daß die Dicke diese Grenze nicht erreicht, nimmt die Extinktion außerordentlich zu. Gleichzeitig bekommt das Phänomen einen so unregelmäßigen Charakter, daß man kaum mit der benutzten Versuchsanordnung quantitative Bestimmungen

machen kann. Man beobachtet mit dem Mikroskop, daß die Tendenz zur Gitterstruktur, welche schon bei größerer Schichtdicke vorhanden ist, sehr deutlich hervortritt (Fig. 22).

Die Lichtdiffusion im elektrischen Felde.

Um die von einem elektrischen Felde bewirkte Änderung der Intensität des diffundierten Lichtes zu untersuchen, wurden das Beleuchtungsrohr und der Kollimator beide ca. 6° gegen die Horizontalebene geneigt (Fig. 23). Das Beleuchtungsrohr wurde verschoben, bis ein Bild auf der Schicht in der Küvette entstand. Links in der Küvette befand sich ein gezätzter Glaskörper, der als Vergleichsquelle diente; rechts waren die Elektroden. Die Tab. 9 zeigt einige Ergebnisse. J' ist die Intensität des diffundierten Lichtes unter Einwirkung des Feldes, J die Intensität ohne Feld.

Fig. 22.

Tabelle 9.

Volt cm	α	T	$\lambda_{u\mu}$	$\frac{J'}{J}$
0	39,0	150,3	578	1,19
730	41,5	150,3		
0	39,2	150,3		1,06
730	41,2	150,3		
0	33,5	150,3	546	1,07
730	35,2	150,3		
0	33,2	150,3		1,07
730	35,0	150,3

Fig. 23.

Es ergibt sich, daß die Intensität des abgelenkten Lichtes zunimmt, wenn die Elektroden geladen werden.

Man kann die vorhergehenden Versuche auf folgende Weise zusammenfassen. Wenn ein enges Strahlenbündel von einem Spalt A (Fig. 24) durch eine Schicht anisotroper Flüssigkeit geht, so erscheint ein Bild an dem Schirm S . Die Ränder des Bildes sind indessen ziemlich unbestimmt, die Intensität des Lichtes wird durch die Kurve B veranschaulicht. Wird die Flüssigkeit einem Felde ausgesetzt, dessen Richtung mit dem Spalte parallel ist, so nimmt die Intensitätskurve das Aussehen B' an, mit anderen Worten, die Ver-

größerung der Extinktion ist von dem Umstande bedingt, daß die Lichtdiffusion nach den Seiten zunimmt.

Es ergibt sich aus unseren eigenen, nebst Moll und Ornsteins¹⁾ Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten im Magnetfelde, daß die Extinktion nach der Anbringung des Feldes zunimmt. Sie nimmt dann wieder ab. Man erwartet etwas Ähnliches im elektrischen Felde. Doch wird im letzteren

Falle kein Maximum erreicht, ein Verhältnis, das wahrscheinlich auf die Erscheinung von kataphoretischer Natur, welche auf p. 182 beschrieben ist und welche bewirkt, daß eine vollständige Orientierung nicht entstehen kann.

Doch dürfte es nicht möglich sein, auf diese Weise die ganze ungeheure Vergrößerung der Extinktion zu erklären. Wir haben vorher erwähnt, daß die Flüssigkeit in einem elektrischen Felde, besonders wenn die Schichtdicke gering ist, eine Art von Gitterstruktur annimmt. Es leuchtet ein, daß

Fig. 24.

die vorhergehenden Versuche, in der Fig. 24 zusammengefaßt, diese Auffassung ferner bestätigen. Die Vergrößerung der Extinktion kommt auf die Gitterstruktur der Schicht an und das Licht wird abgelenkt.

Die Ritzen des Gitters sind natürlich nicht fix; man kann sich das Gitter aus einer Menge von Plangittern zusammengesetzt denken. In jedem solchen ist die Gitterbreite mit der Lage und der Zeit veränderlich. Es ist doch möglich, sich für einen Lichtstrahl, der durch das Raumgitter geht, einen Mittelwert der Gitterbreite vorzustellen. Von dieser Annahme ausgehend, kann man in der Tat den Einfluß der Wellenlänge erklären. Die Intensität des Lichtes nach Passieren eines Gitters ist dem Quadrate der Gitterbreite proportional. Eine Vergrößerung der letzteren entspricht einer

1) W. J. H. Moll u. L. S. Ornstein, l. c.

Abnahme der Wellenlänge. Licht von größerer Wellenlänge dürfte stärker absorbiert werden. Durch dieses ziemlich grobe Bild wird also die sehr auffällige Erscheinung, daß die Zunahme der Extinktion mit dem elektrischen Felde größer für die großen Wellenlängen als für die kleinen ist, erklärt.

Die Änderung der Extinktion durch mechanische Deformation der Flüssigkeit.

Es ist vorher erwähnt, daß Schlieren eine gewisse Rolle in bezug auf die Extinktion spielen. Es scheint, als ob eine zufällige Konfiguration geradezu vorhanden wäre. Eine mechanische Veränderung dürfte unter solchen Umständen die Extinktion verändern.

Eine rechteckige Fläche aus feinstem Messinggewebe (Fig. 25, *m*), an dem Metallstabe *M* befestigt, wurde durch eine Anordnung, die aus der Figur hervorgeht, durch die beleuchtete Schicht der Flüssigkeit in senkrechter Richtung geführt. Die Resultate gehen aus Tab. 10 und Diagramm Fig. 26 hervor.¹⁾ Der

Fig. 25.

Tabelle 10.

$\lambda = 578 \mu\mu$ $T = 147,2^\circ$ [Azoxyphenetol]

$t_{(\min)}$	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$	t	α	$\varepsilon - \varepsilon_0$
0	23,8	0,99	18	25,2	0,48
1	24,1	0,87	19	24,7	0,66
2	24,7	0,66	20	24,0	0,90
3	25,2	0,48	21	23,5	1,10
5	26,8	-0,05	22	23,0	1,28
6	27,0	-0,12	23	23,2	1,20
8	26,7	-0,01	24	19,0	2,89
11	26,8	-0,05	24 ^{1/2}	21,0	2,05
12 →	21,0	2,05	25	24,3	0,80
12 ^{1/2}	22,5	1,57	26	25,4	0,43
13	23,2	1,20	27	26,2	0,14
14	24,1	0,87	28	25,8	0,28
15	25,1	0,52	29	25,7	0,32
16	24,7	0,65	32	25,0	0,55
17	25,0	0,55	33 →	18,2	3,25

1) Die Erregung ist mit einem Pfeil bezeichnet.

einfachen Anordnung zufolge kann man nicht erwarten, einige reproduzierbare Werte zu bekommen. Inzwischen ergab sich ein bestimmter Unterschied, wenn die Deformation links oder rechts vor sich ging.

Fig. 26.

- A. Der Umrührer befindet sich rechts. Nach der Umrührung nimmt die Extinktion zu.
 B. Der Umrührer befindet sich links. Die Extinktion nimmt ab.

Die Schwingungsrichtung des im Spektrophotometer wirkenden Lichtes ist für den rechten Spalt wagrecht, für den linken vertikal. Die Flüssigkeit wird also doppelbrechend und dichroitisch. Die wagrechte Komponente des elektrischen Vektors des Lichtes wird kräftiger absorbiert als die senkrechte.

Wird die anisotrope Flüssigkeit im elektrischen Felde dichroitisch?

Ein vorhergehender Versuch hat gezeigt, daß eine kristallinische Flüssigkeit durch mechanische Einwirkung dichroitisch werden kann. Um zu untersuchen, ob etwas Ähnliches vom elektrischen Felde bewirkt werden kann, wurde folgender Versuch angestellt. Die Elektroden wurden beiderseits der Strahlenbündel placiert. Wenn die Flüssigkeit dichroitisch wird, dürfte ein scheinbarer Unterschied der Extinktion zwischen der linken und der rechten Seite durch das Feld entstehen. Zufolge der ziemlich großen Entfernung der Elektroden wird

das Feld sehr inhomogen, und ein entscheidendes Ergebnis wurde nicht erhalten (Fig. 26 a). Eine andere Anordnung mit drei Elektroden (Fig. 26 b) wurde deshalb benutzt. Aus

Fig. 26 a.

Fig. 26 b.

der Tab. 11 geht hervor, daß keine dichroitische Absorption vorhanden ist. Aus den Versuche kann man auch schließen, daß die Richtung des Feldes ohne Bedeutung ist.

Tabelle 11. [Azoxyphenetol.]

Volt/cm		a	γ	$\lambda_{\mu\mu}$
h	r			
0	0	47.1	142,0°	578
756	700	47.1	..	..
0	0	47.5	..	..
756	700	47.5	..	..
0	0	44.0	156.1°	546
756	700	43.8	..	..
0	0	43.3	148.0°	..
151	140	43.2	..	..
302	280	43.6	..	..
604	560	43.5	..	..

Über elektrische Doppelbrechung in anisotropen Flüssigkeiten.

Die Substanz wurde auf einem Objektglase, welches mit Elektroden aus Stanniolstreifen versehen war, geschmolzen (Fig. 27). Eine Heizungsanordnung von folgender Kon-

Fig. 27.

struktion wurde benutzt (Fig. 28). Ein Nickelindraht ist in eine Asbestscheibe, die in der Mitte eine runde Öffnung hat, eingeflickt. Das Objektglas wird auf der Asbestscheibe A

placiert und mit der Asbestplatte *B* bedeckt. Der Heizungsdraht wird mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden und die Temperatur durch Änderung eines eingekoppelten Widerstandes geregelt. Diese Anordnung ist wesentlich einfacher und bequemer als das Kristallisationsmikroskop Lehmanns.¹⁾

Fig. 28.

Unter gekreuzten Nicols ist Azoxyphenetol, Azoxyanisol und Anisaldazin im anisotropen Gebiete völlig depolarisierend bei einer Schichtdicke von ca. 0,3 mm. Bei dünnerer Schicht tritt bekanntlich eine gewisse mikroskopische Struktur hervor. Einige Auslöschung bei ca. 500 Volt/cm wurde nicht beobachtet. Bei einer Vergrößerung von ca. 200 erscheint es, als ob Tropfen von den Elektroden ausgeschleudert würden. Die Erscheinung hört bei Überschreitung des Klärungspunktes vollständig auf.

Ein ganz anderes Bild gewährt der Anisal-p-aminozimtsäureäthylester.²⁾ Die Phase I dieser Substanz ist in dünnen Schichten „pseudoisotrop“³⁾, d. h. sie verhält sich wie eine einachsige Kristallplatte, deren Achse mit der Normalen parallel ist. Unter gekreuzten Nicols ist das Gesichtsfeld ganz dunkel.

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle. p. 24.

2) Hergestellt nach Wilke, Diss. Halle 1909.

3) O. Lehmann, l. c.

Wenn die Polarisationssebene des Lichtes einen Winkel gleich 45° mit der Richtung des Feldes einschließt und die Elektroden geladen werden, so leuchtet das Feld auf. Wird die Spannungsdifferenz vergrößert, so nimmt das Gesichtsfeld eine deutliche Färbung an, welche mit der Feldstärke variiert. Das Feld wirkt nur auf die Phase I ein; die Phase II zeigt nicht die kleinste Veränderung bei einer Spannungsdifferenz von 1000 Volt/cm.¹⁾ Die Phase I verhält sich dagegen im elektrischen Felde ganz wie eine doppelbrechende Kristallplatte, deren Achse mit der Richtung des Feldes parallel ist, aber veränderliche Doppelbrechung besitzt. Zwischen zwei Glasplatten ist die Flüssigkeit, wie erwähnt, pseudoisotrop, die Schwarmachsen sind senkrecht zu der Glaswand gerichtet. Das Drehungsmoment, welches dem Felde zufolge entsteht, hat also, von der Wärmebewegung abgesehen, mit diesen Kapillarkräften zu konkurrieren. Benutzt man weißes Licht, so treten die bekannten Interferenzfarben hervor, welche in doppelbrechenden Platten entstehen. Man kann sich dieser bedienen, um eine Schätzung der Größe der Doppelbrechung zu bekommen.²⁾

Durch Anwendung von einfarbigem Lichte, das durch Vorschalten einer Rubinglasplatte erhalten worden war, wurde bestimmt, wie viele Male Auslöschung vorging, wenn eine gewisse Spannung angelegt wurde. Man erhält hierdurch ein annäherndes Maß der Doppelbrechung. Die resultierende Lichtintensität ergibt sich³⁾

$$J = J_0 \sin^2 \frac{\delta}{2},$$

$$\delta = (n_e - n_o) \frac{2\pi \varphi}{\lambda}.$$

- J_0 ist die Intensität des einfallenden Lichtes;
 δ_0 „ „ Phasenverschiebung zwischen den Strahlen;
 n_o, n_e resp. Brechungsindizes;
 φ ist die Dicke der Schicht;
 λ „ „ Wellenlänge. $\lambda = \text{ca. } 0,65 \mu\mu$

1) Nachher ist festgestellt worden, daß dieselben Verhältnisse hinsichtlich eines magnetischen Feldes herrschen. Dieses wirkt nur auf die Phase I ein. Hierbei wird unter anderem auch ihre Leitfähigkeit verändert. Die Phase II erfährt keine Einwirkung.

2) Th. Liebisch, *Physikalische Kristallographie*. p. 278.

3) P. Drude, *Lehrbuch der Optik*. p. 330.

Das Gesichtsfeld wird ausgelöscht, wenn

$$\delta = 2\pi n \quad (n = 0, 1, 2 \dots), \text{ also } \frac{n_e - n_0}{\lambda} = \frac{n}{\varphi}.$$

Beistehende Tabelle und Diagramm Fig. 29 geben eine Versuchsreihe wieder:

Volt cm	n	$\frac{n_e - n_0}{\lambda}$
0	0	0
500	0,5	27
550	1	54
600	4	220
650	6,5	350
700	6,5	350
750	6	330
800	6	330

Fig. 29.

Um die Schichtdicke zu messen, wurde das Mikroskop auf resp. Flächen eingestellt und die Verschiebung an der Mikrometerschraube abgelesen. Bei der Bestimmung ist Rücksicht genommen auf die Flüssigkeit, deren Brechungsindex $n_0 = 1,6^1)$ ist; $\varphi = 0,0184$ cm.

Diese elektrische Doppelbrechung ist von großem Interesse als Modell des Kerreffektes der Theorie Langevins.²⁾ Bekanntlich wird betreffs gewöhnlicher Flüssigkeiten kein Zustand der Sättigung erreicht; die Kerrsche Konstante ist auch für die größten erreichten Felder dem Quadrate des Feldes proportional.

Nun sind die Schwärme von einer ganz anderen, und zwar höheren Größenordnung als die Moleküle; die Wärmebewegung spielt verhältnismäßig eine sekundäre Rolle. Diese

1) W. Dorn u. E. Lohmann, Ann. d. Phys. **29**. p. 533. 1909.

2) P. Langevin, Le Radium **7**. p. 249. 1910.

Verhältnisse ermöglichen die Entstehung eines Zustandes der Sättigung.

Der Umstand, daß die Phasen II usw. unberührt von einer Einwirkung der elektrischen und magnetischen Felder sind, ist ganz gewiß durch eine tiefgehende Verschiedenheit der Struktur zwischen der Phase I und den übrigen bedingt. Durch mikroskopische Beobachtungen nach seiner bekannten Mischungsmethode ist Lehmann zu dem Resultate gekommen, daß zwei Typen anisotroper Flüssigkeiten vorhanden sind, welche er kristallinisch-flüssig und kristallinisch-fließend nennt. Nach späteren Untersuchungen von Vorländer¹⁾ würde kein bestimmter Unterschied zwischen diesen bestehen, alle Zwischenstufen wären denkbar.

Es erhellt aus dem Versuche, daß eine deutliche Verschiedenheit wirklich existiert; das Kriterium der Natur der Flüssigkeit ist ihr Verhältnis im elektrischen oder magnetischen Felde.

Ist die Dielektrizitätskonstante gewisser anisotroper Flüssigkeiten mit der Feldstärke veränderlich?

Wenn man eine anisotrope Flüssigkeit, beispielsweise p-Azoxyphenetol, deren Temperatur etwas niedriger als die des Klärungspunktes ist, langsam erhitzt, so spaltet sie sich in zwei Schichten. Wird die Grenzfläche einem wagerechten elektrischen Felde ausgesetzt, so steigt ihr Niveau. Die Erhöhung nimmt mit der Stärke des Feldes zu.

In eine Küvette, p-Azoxyanisol enthaltend, wurden zwei Aluminiumplatten getaucht, deren Breite der Schichtdicke entspricht. Bei der Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigkeit sind die Platten so durchbohrt, daß die (isotrope) Flüssigkeit frei passieren kann. Das Niveau der isotropen Flüssigkeit wird deshalb, wenn man die Elektroden ladet, unverändert, während dagegen die Grenzfläche zwischen den Elektroden hinaufsteigt (Fig. 30).

Fig. 30.

1) D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. p. 3.

Es scheint, als ob die anisotrope Phase eine Dielektrizitätskonstante besitzt, die von der isotropen Flüssigkeit verschieden ist.

Aus der Erhöhung der Grenzfläche ist es möglich, diesen Unterschied zu berechnen. Bezeichnen wir mit

ϵ_a die Dielektrizitätskonstante der anisotropen Flüssigkeit;

ϵ_i „ „ „ „ isotropen „ „

σ_a „ Dichte der anisotropen Flüssigkeit;

σ_i „ „ „ „ isotropen „ „

z „ Steighöhe (in Zentimeter);

E „ Feldstärke [Elektrostat. Einh. (C.G.S.)/cm];

g „ Beschleunigung der Schwere,

so ergibt sich¹⁾

$$\epsilon_a - \epsilon_i = 8\pi g [\sigma_a - \sigma_i] \frac{z}{E^2}.$$

Die ersten Versuche wurden mit reinem p-Azoxyanisol gemacht. Es war dabei nicht möglich, die Temperatur, um eine Reihe Messungen bei veränderlicher Spannung zu machen, konstant zu halten. Eine kleine Menge Benzil wurde deshalb zugesetzt. Die Erscheinung wurde hierdurch nicht um das geringste verändert; es stellte sich heraus, daß die resp. Steighöhen von derselben Größe waren. Der Zusatz, ca. 1 Proz., ermöglichte nur das Niveau der Grenzfläche zwischen anisotroper und isotroper Flüssigkeit unverändert zu halten. Bei dem Versuche wurde die Küvette in den vorher beschriebenen Thermostaten getaucht. Die Steighöhe wurde mit einem Ablesemikroskop beobachtet.²⁾ Die Spannung wurde wie vorher erhalten. Die Ergebnisse sind in der Tab. 12 wiedergegeben. Das Diagramm Fig. 31 repräsentiert die Änderung der Steighöhe mit der Spannungsdifferenz der Elektroden.³⁾ In der Tab. 12 ist

V die Spannungsdifferenz in Volt;

E' Volt/cm (der absolute Betrag von E' dürfte dem großen Abstand der Elektroden zufolge etwas unsicher sein);

z' die Steighöhe (Teilstriche);

z „ „ (in Zentimeter).

1) Vgl. H. Pellat, Compt. rend. 123, p. 691. 1896.

2) Die Änderung des äußeren Niveaus kann vernachlässigt werden.

3) Wenn E' größer als ca. 2000 Volt/cm, zerreißt die Grenzschicht und die Erscheinung wird sehr unregelmäßig.

Tabelle 12.

 $b = 2,13 \text{ mm}$

V	E'	z'	$10 z$	$\frac{z}{E'^2} 10^8$	$\epsilon_a - \epsilon_i$	$\frac{\epsilon_a}{\epsilon_i}$
0	0	0	0	0	0	1,00
40	188	0	0	0	0	1,00
80	376	0	0	0	0	1,00
160	751	30	0,22	3,86	0,43	1,08
200	938	53	0,38	4,36	0,48	1,09
240	1130	90	0,65	5,11	0,57	1,11
280	1313	150	1,09	6,3	0,70	1,13
320	1501	195	1,41	6,2	0,69	1,13
360	1690	445	3,22	11,2	[1,25]	[1,24]

Fig. 31.

Fig. 32.

Wird die Differenz $\epsilon_a - \epsilon_i$ berechnet, so ergibt sich (Diagramm Fig. 32), daß sie in kleinen Feldern gleich Null ist, dann ansteigt und mit dem Felde zunimmt. Es scheint als ob ϵ_a (die Dielektrizitätskonstante der anisotropen Flüssigkeit) eine Funktion des Feldes wäre. Diese Hypothese ist an und für sich völlig plausibel. Die Schwärme orientieren sich so, daß die Achse des größten oder eines der größten den drei Hauptdielektrizitätskonstanten mit dem Felde parallel wird. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist $\epsilon = n^2$ für $\lambda = \infty$ (n Brechungsindex). Lehmann¹⁾ hat für Azoxyphenetol die Brechungsindizes bestimmt und $n_1 = 1,5$, $n_2 = 1,8$ gefunden. Extrapoliert man, so würde das Verhältnis

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = 1,30$$

sein. Drude²⁾ und Abegg³⁾ haben gezeigt, daß die Dielektrizitätskonstante der anisotropen und isotropen Phase bei der Umwandlungstemperatur dieselbe ist. Es ist keine Dis-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**. p. 661. 1900.

2) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**. p. 308. 1897.

3) R. Abegg, Wied. Ann. **62**. p. 257. 1894; **65**. p. 229. 1895.

kontinuität im $T\varepsilon$ -Diagramme vorhanden. B. Specht¹⁾ hat eine Diskontinuität gefunden, die jedoch nur ca. 1 Proz. beträgt.

Ein scharfer Gegensatz scheint also zu bestehen zwischen unserem Versuche und den vorhergehenden Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante. Um diese Gegensätze zu versöhnen, kann man sich fragen, ob nicht andere Ursachen mitspielen können: die Differenz $\varepsilon_a - \varepsilon_i$ wäre ganz scheinbar. Man kann ja überhaupt in Frage stellen, ob es zulässig ist, Substanzen mit einem Leitvermögen von Größenordnung 10^{-9} [Ohm/cm]⁻¹ als Dielektrika zu behandeln. Eine andere Möglichkeit ist, daß die Orientierung z. B. bei Abeggs Bestimmungen (ε) nicht zum Ausdruck gekommen ist.

Einige Versuche mit einem zur Anordnung Nernsts gehörenden Induktorium²⁾ wurden angestellt. Das Feld, welches durch dieses erhalten wurde, zeigte keine Einwirkung auf die

1) B. Specht, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Kristalle, Halle 1908. Einige $T\varepsilon$ -Kurven Spechts zeigen eine Diskontinuität, andere nicht. Seine Methode, Kurven zu zeichnen, geht aus folgendem Zitate hervor: „Die eingeklammerten Werte in der Zeichnung sind aus den entsprechenden Werten in den anderen Serien konstruiert“ (p. 28). Specht hat 4 Messungsreihen (betr. Azoxyanisol) publiziert. Die Fehlergrenze der Methode ist (Specht) $\pm 2-3$ Proz., für Werte in derselben Serie ± 1 Proz. Specht nimmt nun einen Wert aus der Serie II und setzt ihn beispielsweise in die Serie III ein. Die Kurve wurde sodann auf Grundlage dieser „transponierten“ Werte gezeichnet. Es erhellt, daß man nach dieser Methode jedes beliebige Resultat erhalten kann. Das Diagramm Fig. 33 gibt die Ergebnisse Spechts

Fig. 33.

wieder, die „transponierten“ Werte fortgelassen. Einen Mittelwert der Serien II, III und IV ergibt $\varepsilon_a - \varepsilon_i = 0,06$. Wenn $\varepsilon = 5,4$, so wird also

$$\left(\frac{\varepsilon_a - \varepsilon_i}{\varepsilon} \right) 100$$

etwa 1 Proz.

2) Die Messungen Abeggs wurden nach dieser Methode ausgeführt.

Steighöhe der Grenzfläche oder in optischer Hinsicht, ein Umstand, der wahrscheinlich auf dem Leitvermögen beruht.¹⁾

Betreffend die erste Eventualität entsteht, wie erwähnt, im elektrischen Felde eine Art von Kataphorese, die möglicherweise die Erscheinung verursachen kann. Das Aussehen der Grenzfläche ohne Feld geht aus der Fig. 30 hervor. Wenn ein Schwarm sich in wagerechter Richtung mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegt, so wird seine Bewegung bei der Grenzfläche verhindert. Die Schwärme üben einen Druck auf dieselbe aus. Eine Komponente dieses Druckes sucht die Grenzfläche zu heben. Diese stellt sich indessen bei ziemlich kleinem Felde ganz wagerecht ein. Trotzdem steigt das Niveau bei Vergrößerung der Feldstärke. Die Erhöhung wird also nicht von der Strömungserscheinung bewirkt, welche in dieser Hinsicht eine zu vernachlässigende Rolle zu spielen scheint.

Noch ein Umstand ist zu berücksichtigen. Es ist nämlich denkbar, daß die Oberflächenspannung mit dem Felde variiert.²⁾ Das Aussehen der Grenzfläche, das aus Fig. 30 hervorgeht, wird bei einer Feldstärke von ca. 300 Volt/cm ganz wagerecht (A, Fig. 30). Dies dürfte eine beitragende Ursache sein, daß man bei kleiner Spannung keine Steigung beobachtet. Es ist doch wahrscheinlich, daß dieser Einfluß bei höheren Feldstärken seine Bedeutung verliert. Der Randwinkel ist nämlich gleich 90° .

Diese Verhältnisse auseinanderzusetzen, dürfte erst durch eine Vergleichung mit den Ergebnissen in magnetischen Feldern möglich sein.

Eine Methode, Dielektrizitätskonstanten zu bestimmen.

Das oben beschriebene Verfahren kann natürlich als eine allgemeine Methode benutzt werden, um die Dielektrizitätskonstanten zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zu vergleichen. Sie ist in der Tat als eine Erweiterung der von Pellat³⁾ angegebenen Methode anzusehen. Die Flüssigkeiten werden zwischen zwei Kondensatorplatten, die geeignet aus versilberten Glasplatten bestehen, geschichtet, und die Erhöhung

1) Versuche mit einem größeren Induktorium gibt dagegen Effekt.

2) Eine solche Veränderung ist betreffend gewöhnlicher Flüssigkeiten nie beobachtet worden; vgl. Fort in *Compt. rend.* **140**, p. 576. 1905.

3) H. Pellat, l. c.

der Grenzschicht, nach Anlegung eines Wechselfeldes, wird mit dem Mikroskop beobachtet.

Wie entsteht die Orientierung der Schwärme?

Es liegt nahe, die Orientierung auf die unmittelbare Wirkung des Feldes zu beziehen. Der Schwarm sucht sich so zu drehen, daß die Achse der größten Hauptdielektrizitätskonstante mit der Richtung des Feldes parallel wird. Die vorher beschriebene Kataphoreseerscheinung würde nur störend auf die Orientierung einwirken.

Man kann aber hierbei auch auf das letztgenannte Moment das Hauptgewicht legen. Bekanntlich haben die Schwärme, wenn sie ein Kapillarrohr passieren, eine Tendenz, die Achse der Rohrachse parallel zu stellen. Die Strömung zwischen den Elektroden wäre einigermaßen mit dieser Erscheinung zu vergleichen. Die Schwärme oder die Schwarmhaufen werden von den Elektroden ausgeschleudert. Um die Bahn herum werden die Schwärme orientiert.

In welchen Proportionen diese beiden Möglichkeiten an der Erscheinung teilnehmen, kann gegenwärtig nicht entschieden werden.

Theorie des auf p. 181 beschriebenen Strömungsvorganges.

Die am meisten in die Augen fallende Erscheinung, wenn eine anisotrope Flüssigkeit einem elektrischen Felde ausgesetzt wird, ist die momentane Strömung aus dem Felde, die auf p. 181 (Fig. 14) beschrieben ist. Um die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit dem Felde zu erklären, ist vorher u. a. die Hypothese aufgestellt worden, daß die Dielektrizitätskonstante eines Schwarmes von einem Tensortripel repräsentiert wird. Im folgenden ist gezeigt, daß man auch die momentane Strömung hieraus folgern kann.

Wir nehmen an, daß die Flüssigkeit sich zwischen zwei Kondensatorplatten von unendlicher Breite befindet. Die Schwärme sind kugelförmig und besitzen die Hauptdielektrizitätskonstanten $\epsilon_1 > \epsilon_2 = \epsilon_3$. Ferner, daß die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit $\epsilon = \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}{3}$ ist.

Betrachten wir ein Volumenelement, welches groß ist im Verhältnis zu dem Schwarmvolumen, so muß die Anzahl der Schwärme, deren Achse mit einer beliebigen Richtung parallel ist, konstant sein. Die Schwärme sind, mit anderen Worten, völlig ungeordnet.

Wenn N die Anzahl der Schwärme pro Volumeneinheit ist, so kann die Anzahl, deren Achse binnen dem körperlichen Winkелеlemente $d\Omega$ liegt, gleich

$$(a) \quad dN = \frac{N}{4\pi} d\Omega$$

gesetzt werden.

Wir legen die x -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems in die Symmetrieebene der Platten und die z -Achse mit den niederen Kanten der Platten parallel (Fig. 34).

Fig. 34.

Fig. 35.

In der Symmetrieebene außerhalb der Elektroden (beispielsweise bei A , Fig. 35) kann man das Feld charakterisieren (vgl. Fig. 35; s sind Kraftlinien, n Niveaulinien).

$$(b) \quad \begin{cases} \frac{\partial E}{\partial s} = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial n} = f(y), \\ E_z = 0 = \frac{\partial E}{\partial z}, \end{cases} \quad E \text{ ist die Feldstärke.}$$

Die Länge des Bogens s und der Normalen n werden nach derselben Seite hin positiv gerechnet wie die positive x - und y -Achse.

Für eine dielektrische Kugel (Dielektrizitätskonstante ϵ'), welche sich in einer Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ befindet und einem elektrischen Felde ausgesetzt wird, ist das elektrische Moment der Volumeneinheit¹⁾

$$p = \frac{3\epsilon(\epsilon' - \epsilon)}{4\pi(\epsilon' + 2\epsilon)} E.$$

1) Vgl. Enzyklop. d. math. Wissensch. Leipzig 1907. Bd. V² p. 333.

Wenn die Kugel anisotrop ist und die Hauptdielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1, \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ besitzt, variiert die Polarisierung mit der Richtung der Hauptachse (ε_1). Fällt diese mit der Richtung des Feldes zusammen, so wird die Polarisierung

$$(c) \quad p_1 = \frac{3 \varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}{4 \pi (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon)} E.$$

Wenn die Achse dagegen zur Feldrichtung senkrecht ist, so ergibt sich

$$p_2 = \frac{3 \varepsilon (\varepsilon_2 - \varepsilon)}{4 \pi (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon)} E.$$

Die potentielle Energie, die Arbeit, welche erforderlich ist, um den Schwarm in das Feld einzuführen, ist im ersten Falle

$$w_1 = - \frac{3 \varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}{8 \pi (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon)} E^2 v,$$

(v das Volumen des Schwarmes).

Bildet die Hauptachse einen Winkel ϑ mit dem Felde (E), so wird die potentielle Energie eines Schwarmes durch

$$(d) \quad \begin{cases} w = - \frac{1}{2} (p, E) = - \frac{1}{2} \left[\frac{3 \varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}{4 \pi (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon)} E^2 \cos^2 \vartheta \right. \\ \left. + \frac{3 \varepsilon (\varepsilon_2 - \varepsilon)}{4 \pi (\varepsilon_2 + 2 \varepsilon)} E^2 \sin^2 \vartheta \right] v \end{cases}$$

ausgedrückt. Die potentielle Energie des Volumenelementes wird also [vgl. (a)]

$$W = \int w dN = \int_0^{2\pi} \frac{w N d\Omega}{4\pi}.$$

Setzt man statt Ω den Winkel ϑ zwischen die Achse und die Richtung des Feldes, so ergibt sich

$$d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta,$$

$$dN = \frac{N d\Omega}{4\pi} = \frac{N}{2} \sin \vartheta d\vartheta.$$

$$(e) \quad \begin{cases} W = - \frac{1}{2} \int_0^\pi \left[\frac{3 \varepsilon (\varepsilon_1 - \varepsilon)}{4 \pi (\varepsilon_1 + 2 \varepsilon)} E^2 \cos^2 \vartheta + \frac{3 \varepsilon (\varepsilon_2 - \varepsilon)}{4 \pi (\varepsilon_2 + 2 \varepsilon)} E^2 \sin^2 \vartheta \right] \\ \quad \frac{v N}{2} \sin \vartheta d\vartheta, \\ W = - \frac{\varepsilon v N}{32 \pi} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon} + \frac{2 (\varepsilon_2 - \varepsilon)}{(\varepsilon_2 + 2 \varepsilon)} \right] E^2, \end{cases}$$

oder mit Rücksicht auf $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2}{3}$

$$(f) \quad W = \frac{\varepsilon v N}{32 \pi} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + 2 \varepsilon)(\varepsilon_2 + 2 \varepsilon)} E^2 = A E^2.$$

Weil $\varepsilon_1 > \varepsilon > \varepsilon_2$, muß A eine positive Größe sein.

Wir betrachten erst ein Volumenelement (A , Fig. 35) in der Symmetrieebene. Die Kraft, welche auf die Volumeneinheit wirkt, ist

$$(g) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_s = - \frac{\partial W}{\partial s} = - 2 A E \frac{\partial E}{\partial s} = 0, \\ F_n = - \frac{\partial W}{\partial n} = - 2 A E \frac{\partial E}{\partial n}, \\ F_z = 0. \end{array} \right.$$

$\partial E / \partial n$ ist nach (b) und der Fig. 35 positiv. Die resultierende Kraft F_n wird also negativ; das Volumenelement bekommt eine Tendenz, sich nach unten, nach dem schwächeren Felde zu versetzen.

Gehen wir zu dem allgemeinen Falle über, wo das Volumenelement sich in B (Fig. 35) befindet. Das Feld ist nun in zwei Beziehungen inhomogen; es ergibt sich

$$(h) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E}{\partial s} = f(x, y), \\ \frac{\partial E}{\partial n} = F(x, y), \\ E_z = \frac{\partial E}{\partial z} = 0. \end{array} \right.$$

$F(x, y)$ ist auf der linken Seite der Symmetrieebene negativ. Von derselben Annahme wie im vorigen Falle können wir die wirkenden Kräfte bestimmen.

Die potentielle Energie des Volumelementes wird

$$(k) \quad W = A E^2$$

und resp. Komponenten der Kräfte

$$(l) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_s = - \frac{\partial W}{\partial s} = - 2 A E \frac{\partial E}{\partial s}, \\ F_n = - \frac{\partial W}{\partial n} = - 2 A E \frac{\partial E}{\partial n}, \\ F_z = 0. \end{array} \right.$$

$\partial E / \partial s$ ist negativ, $\partial E / \partial n$ dagegen positiv. F_s wird also positiv, F_n negativ. Die resultierende Kraft ist von F_s und F_n zusammengesetzt. Wir kennen nur die ungefähre Topographie

des Feldes und können deshalb betreffend der Richtung F nur angeben, daß sie in der Quadrante $(+s, -n)$ liegt und daß die Komponente F_n in der Nähe der Symmetrieebene überwiegt (Fig. 36).

Fig. 36.

Dieser Schluß gilt während eines Augenblickes nach dem Laden der Kondensatorplatten, wenn die Schwärme noch völlig ungeordnet sind.

Das Feld wirkt orientierend auf die Schwärme in einem Momente, wo es dem Ausdrucke $(\epsilon_1 - \epsilon_2) \sin 2\vartheta$ proportional ist.¹⁾ Die Schwärme suchen sich so zu drehen, daß die Achse (ϵ_1) mit der Richtung des Feldes parallel wird. Weil die Schwärme ziemlich große Gebilde sind, nimmt die Orientierung eine beträchtliche Zeit in Anspruch.

Es würde keine Schwierigkeiten machen, nun auch einen Ausdruck der potentiellen Energie zu erhalten. Man dürfte auf das Feld und auf die desorientierende Einwirkung der Wärmebewegung Rücksicht nehmen. Es geht inzwischen aus der Auseinandersetzung der p. 202 hervor, daß das Feld nicht allein die Orientierung bewirkt. Die eventuellen Schlüsse wären deshalb nicht bindend.

Wenn die Orientierung eines Volumenelementes vollständig ist, wird nach (d)

$$(m) \quad \begin{cases} W = -\frac{1}{2} v N p_1 E = -\frac{3 N \epsilon}{8 \pi} v \frac{(\epsilon_1 - \epsilon)}{\epsilon_1 + 2 \epsilon} E^2 = B E^2, \\ F_s = 2 B E \frac{\partial E}{\partial s}, \quad F_n = 2 B E \frac{\partial E}{\partial n}. \end{cases}$$

Fig. 37.

F_n wird nun positiv, F_s negativ. Die resultierende Kraft liegt im Quadranten $(-s, +n)$, mit anderen Worten, sie ist aufwärts gerichtet (Fig. 37).

Man kann auch die Gleichungen (k) (l) auf die Weise auslegen, daß die Mehrzahl der Schwärme sich nach unten zu bewegen suchen. Eine entsprechende kinetische Anschauungsweise könnte man auf

1) Vgl. Enzyklop. d. mathem. Wissensch. Bd. V². p. 336.

den p. 197 beschriebenen Versuch anwenden. Die Strömung der Schwärme bekommt einen makroskopischen Ausdruck in der Steigung der Flüssigkeit zwischen den Elektroden. Um diese Verhältnisse völlig auseinanderzusetzen, wäre es nötig, auf das orientierende Moment, welches bei der Translationsbewegung eines Schwarmes eventuell entsteht, Rücksicht zu nehmen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Reihe von Messungen über die Extinktion des Lichtes bei anisotropen Flüssigkeiten ausgeführt.

1. Es ergab sich, daß die Lichtextinktion mit der Zeit veränderlich ist.

2. Der Extinktionskoeffizient nimmt mit der Temperatur zu und

3. mit zunehmender Wellenlänge ab.

4. Es wurden Folgerungen aus den Messungen betreffend die Natur der Extinktion und die Schwarmgröße erörtert.

Es wurden Beobachtungen über die Einwirkung eines elektrischen Feldes angestellt.

1. Eine Art von Kataphorese wurde beobachtet.

2. Eine momentane Strömung wurde beim Anlegen des Feldes beobachtet. Die Erscheinung wurde als Folge der elektrischen Anisotropie der Schwärme ausgelegt.

3. Die Änderung der Lichtextinktion in elektrischen Feldern wurde bestimmt. Die Extinktion steigt plötzlich bei ca. 100 Volt/cm zu einem Werte, der dann beinahe konstant ist.

a) Der Effekt nimmt mit der Temperatur ab, und

b) mit der Wellenlänge zu.

4. Gewisse anisotrope Flüssigkeiten werden im elektrischen Felde doppeltbrechend. Die Doppelbrechung erreicht einen Zustand der Sättigung.

Upsala, Dezember 1917.

Chemisches Universitätslaboratorium.

(Eingegangen 10. Februar 1918.)