

**4. Bemerkungen zu den
Svedbergschen Beobachtungen über Elektrizitäts-
leitung in anisotropen Flüssigkeiten;
von W. Voigt.**

1. Die soeben erschienene zweite Mitteilung des Hrn. Svedberg¹⁾ über die Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten bringt mir einen Abschnitt aus seiner ersten Mitteilung²⁾ in Erinnerung, gegen den ich Bedenken geltend machen möchte. Es handelt sich dabei um die Vergleichung der Beobachtungen über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Richtung innerhalb der homogen gemachten anisotropen Flüssigkeit mit dem theoretischen Gesetz; diese Vergleichung hat aber eine gewisse Bedeutung, weil die Übereinstimmung zwischen beiden eine wichtige Stütze für die Annahme geben würde, es habe die homogen gemachte Schicht wirklich die Eigenschaften einer aus einem einachsigen Kristall hergestellten Platte. Hr. Svedberg teilt eine Berechnung mit, die zu einer ihn befriedigenden Übereinstimmung führt. Aber die Grundlage dieser Rechnung weicht nach zwei Richtungen hin von den Forderungen der Theorie ab, und somit hat das Ergebnis kein volles Gewicht. Ich möchte dies im Nachstehenden erweisen und eine Vergleichung der Beobachtungen mit den richtigen theoretischen Formeln daran schließen.

Bezeichnen $\mathfrak{J}_x, \mathfrak{J}_y, \mathfrak{J}_z$ und $\mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_z$ die Komponenten von elektrischer Stromdichte und Feldstärke, so gelten für ein beliebiges Achsensystem als Ausdruck des verallgemeinerten Ohmschen Gesetzes die Beziehungen³⁾:

$$(1) \quad \mathfrak{J}_x = l_{11} \mathfrak{E}_x + l_{12} \mathfrak{E}_y + l_{13} \mathfrak{E}_z, \text{ usw.}$$

und

$$(2) \quad \mathfrak{E}_x = k_{11} \mathfrak{J}_x + k_{12} \mathfrak{J}_y + k_{13} \mathfrak{J}_z, \text{ usw.};$$

1) Th. Svedberg, Ann. d. Phys. **49**, p. 437. 1916.

2) Th. Svedberg, Ann. d. Phys. **44**, 1121. p. 1914.

3) Vgl. für das Folgende z. B. W. Voigt, Kristallphysik, p. 337 u. f. Leipzig 1910.

dabei sind die l_{hk} die Parameter der Leitfähigkeit, die k_{hk} diejenigen des Widerstandes, und man darf die Beziehungen $l_{hk} = l_{kh}$ und $k_{hk} = k_{kh}$ als erfüllt ansehen.

Handelt es sich um die Strömung in einem dünnen zur X -Achse parallelen Zylinder, so ist $\mathfrak{S}_y = \mathfrak{S}_z = 0$, also $\mathfrak{E}_x = k_{11} \mathfrak{S}_x$. Die Beobachtung liefert hier k_{11} . Ist der Zylinder aus einem einachsigen Kristall hergestellt, und schließt seine Achse einen Winkel α mit der Kristallachse ein, dann ist

$$(3) \quad k_{11} = k_0 \cos^2 \alpha + k_1 \sin^2 \alpha ,$$

wobei k_0 und k_1 die Hauptwiderstandskonstanten für die Richtungen parallel und normal zur Kristallachse bezeichnen. Die Formel, von der Hr. Svedberg ausgeht, ist dagegen

$$(4) \quad k_{11}^2 = k_0^2 \cos^2 \alpha + k_1^2 \sin^2 \alpha ;$$

sie würde also unrichtig sein, selbst wenn die vorstehend eingeführten Prämissen bei seiner Anordnung erfüllt wären.

Aber Hr. Svedberg operiert nicht mit dünnen Zylindern, sondern mit Platten oder Schichten von zum Teil gegen die seitliche Erstreckung sehr kleiner Dicke. Legen wir die X -Achse in die Normale der Schicht, dann ist jetzt \mathfrak{E}_y und \mathfrak{E}_z merklich gleich Null, also $\mathfrak{S}_x = l_{11} \mathfrak{E}_x$, und dabei l_{11} von $1/k_{11}$ durchaus verschieden. Unter den obigen Voraussetzungen über die Lage der X -Achse im Kristall gilt hierbei

$$(5) \quad l_{11} = l_0 \cos^2 \alpha + l_1 \sin^2 \alpha ,$$

und l_0 und l_1 sind analog definiert, wie oben k_0 und k_1 . Dies ist nun die Formel, nach der m. E. die Svedbergschen Beobachtungen berechnet werden müssen.

Ich stelle nachstehend die Messungen von l_{11}/l_1 , die resp. mit zwei Schichten einer Lösung von HCl in p -Azoxyphenetol von den Dicken $\alpha = 0,5$ mm und $\alpha = 2,0$ mm ausgeführt sind, mit den Ergebnissen beider Berechnungen (S. und V.) zusammen.

Zugrunde gelegt sind dabei die Zahlen 1,37 und 1,00 für $\alpha = 0$ und $\alpha = 90^\circ$. Man sieht, daß die Svedbergschen Rechnungsergebnisse für alle mittleren Winkel beträchtlich kleiner sind als die Beobachtungen, während die Ergebnisse der richtigen Theorie sich durchaus denjenigen der Messung anschließen. Die homogen gemachten Schichten der aniso-

α	Beobachtet		Berechnet	
	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 2,0$	S.	V.
0°	1,37	1,37	1,37	1,37
10	1,36	1,36	1,35	1,36
20	1,32	1,32	1,31	1,32 ₇
30	1,27	1,27	1,24	1,27 ₇
40	1,29 (?)	1,21	1,17	1,21 ₇
50	1,14	1,13	1,11	1,15 ₈
60	1,08	1,09	1,07	1,09
70	1,03	1,04	1,03	1,04
80	1,00	1,00	1,01	1,01
90	1,00	1,00	1,00	1,00

tropen Flüssigkeit haben hiernach in noch vollkommenerer Weise die Eigenschaften von Kristallplatten, als es nach der Svedbergschen Rechnung schien.

2. Ließ sich die Frage der Abhängigkeit der Leitfähigkeit der anisotropen Flüssigkeit von der Richtung, wie gezeigt, leicht vollkommen aufklären, so gelingt dies nicht in gleicher Weise bezüglich einer anderen Frage, die durch die Svedbergschen Beobachtungen entsteht. Die nicht homogenisierte Flüssigkeit wird im allgemeinen aufgefaßt als ein System homogener Elementarbereiche, deren jedes einem Kristallbrocken äquivalent ist, und die in vollkommener Unordnung orientiert sind. Die physikalischen Eigenschaften eines solchen „quasiisotropen Mediums“ bestimmen sich prinzipiell durch die bezüglichlichen Parameter des Kristalls, dem die Brocken entnommen sind; aber eine einigermaßen strenge Durchführung der Berechnung bietet große Schwierigkeiten. Eine Überschlagsrechnung habe ich für die Leitfähigkeiten vor längerer Zeit angestellt¹⁾ und bin dabei zu dem Resultat gelangt, daß n. U. die Leitfähigkeit \bar{l} des quasiisotropen Mediums in der Nähe des arithmetischen Mittels $\frac{1}{3} \sum l_k$ der drei Hauptleitfähigkeiten l_1, l_2, l_3 des Kristalls liegen möchte, daß aber für die Widerstände k eine analoge Beziehung nicht gelten wird. Die Beobachtungen des Hrn. Svedberg haben nun aber Werte von \bar{l} geliefert, die jederzeit beträchtlich unterhalb $\frac{1}{3} \sum l_k$ liegen. Es ist die Frage, ob sich diese Tatsache verständlich machen läßt.

1) W. Voigt, Kristallphysik, p. 954 u. f. Leipzig 1910.

Die Voraussetzung der oben erwähnten Rechnung war, daß bei hinreichender Kleinheit und Ungeordnetheit der Elemente die Potentialflächen in dem quasiisotropen Medium nahe ebenso verlaufen wie in einem wirklich isotropen. Es ist einleuchtend, daß, wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, dem Medium eine Leitfähigkeit eigen sein wird, die *kleiner* als $\frac{1}{3} \Sigma l_h$ ist. Man kann dies durch die folgende Betrachtung stützen, die allerdings nicht ganz direkt mit dem Problem zusammenhängt.

Wir gehen aus von der Betrachtung einer Kugel aus einem leitenden Kristall in einem leitenden unendlichen isotropen Medium, in dem zwei ferne, normal zur X -Achse stehende Elektrodenplatten angebracht sind. Das Zentrum der Kugel sei der Koordinatenanfang, die Richtungskosinusse seiner Hauptleitfähigkeitsachsen l_1, l_2, l_3 gegen das XYZ -System seien $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1; \alpha_2, \beta_2, \gamma_2; \alpha_3, \beta_3, \gamma_3$.

Bezeichnet \mathfrak{E}_0 die Feldstärke, die bei Abwesenheit der Kugel zwischen den beiden Elektroden herrschen würde, so lautet bei Anwesenheit der Kugel der Ausdruck für das elektrische Potential im Raume außerhalb derselben

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_a = \mathfrak{E}_0 \left\{ x + \frac{R^3}{r^3} [\alpha_1 L_1 (\alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z) \right. \\ \quad \quad \quad + \alpha_2 L_2 (\alpha_2 x + \beta_2 y + \gamma_2 z) \\ \quad \quad \quad \left. + \alpha_3 L_3 (\alpha_3 x + \beta_3 y + \gamma_3 z)] \right\} , \end{aligned} \right.$$

wobei R der Kugelradius,

$$L_h = \frac{l_h - l_a}{l_h + 2l_a}$$

und l_a die Leitfähigkeit des äußeren isotropen Mediums ist.

Wir wollen uns nun zwischen den Elektrodenplatten *sehr viele kleine gleiche* Kristallkugeln in regelloser Anordnung und in allen möglichen Orientierungen vorhanden denken, in Abständen soviel größer als ihre Radien, daß man jede einzelne Kugel als für sich allein vorhanden behandeln kann. Dann darf man auf den Raum außerhalb der Kugeln die obige Formel (6) anwenden, wenn man nur statt des *einen* zu $\mathfrak{E}_0 x$ tretenden Gliedes die ganze Summe analoger Glieder für alle Kügelchen setzt.

Ist die Leitfähigkeit der Elektroden sehr groß gegen diejenige des vorstehend konstruierten „quasiisotropen Mediums“,

so wird in ihnen das Potential, trotz der Inhomogenität jenes Mediums, *konstant* sein.

Man kann dann fragen, wie groß die Leitfähigkeit l_a sein müsse, damit die *Gesamtströmung* durch die eingebrachten Kügelchen nicht beeinflusst werde. Hierzu ist die ausreichende und notwendige Bedingung, daß über ein gegen die Abstände der Kügelchen großes Flächenstück F der Elektroden summiert, $l_a \partial \varphi_a / \partial x$ einen von der Wirkung der Kügelchen unabhängigen Wert liefert. Der auf diese Weise definierte Wert von l_a hat eine gewisse Analogie zu der Leitfähigkeit \bar{l} des aus Kristallbrocken bestehenden quasiisotropen Mediums.

Es mag nun die eine Elektrodenfläche die YZ -Ebene sein, ihr Potential gleich Null. Es ist dann zur Erfüllung dieser letzteren Bedingung ein Spiegelungsverfahren anzuwenden und zu setzen:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_a = \mathfrak{G}_0 \left\{ x + \sum \frac{R^3}{r_h^3} \left[\alpha_{1h} L_1 (\alpha_{1h}(x - x_h) + \beta_{1h}(y - y_h) \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma_{1h}(z - z_h) + \dots \right) \right] \\ + \sum \frac{R^3}{r_h'^3} \left[\alpha_{1h} L_1 (\alpha_{1h}(x + x_h) - \beta_{1h}(y - y_h) \right. \\ \left. - \gamma_{1h}(z - z_h) + \dots \right) \right] \right\} . \end{aligned} \right.$$

Hierbei ist

$$r_h^2 = (x - x_h)^2 + (y - y_h)^2 + (z - z_h)^2$$

die Entfernung vom Zentrum der Kugel h ,

$$r_h'^2 = (x + x_h)^2 + (y - y_h)^2 + (z - z_h)^2$$

die Entfernung von dem Spiegelpunkt zu jenem Zentrum bezüglich der Elektrodenfläche $x = 0$. Die Summen sind über alle Zentren zu erstrecken.

Für $x = 0$ ist

$$r_h^2 = r_h'^2 = x_h^2 + (y - y_h)^2 + (z - z_h)^2 ,$$

daher auch

$$(8) \quad \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} = \mathfrak{G}_0 \left\{ 1 - 2 \sum \frac{R^3}{r_h^3} \left(1 - \frac{3x_h^2}{r_h^2} \right) (\alpha_{1h}^2 L_1 + \alpha_{2h}^2 L_2 + \alpha_{3h}^2 L_3) \right\} .$$

Dieser Ausdruck ist nun mit $l_a dy dz / F$ zu multiplizieren und über eine Fläche F , groß gegen den Kugelabstand, zu integrieren.

Da der Anteil aller Kugeln mit dem gleichen Abstand x_h von der Elektrode an dem Leitungsvorgang bei gleicher Orientierung gleich sein muß, so kann

$$(9) \quad \int \int_{(F)} \frac{R^2}{r_h^3} \left(1 - \frac{3x_h^2}{r_h^2} \right) \frac{dy \, dz}{F} = X_h$$

nur eine Funktion von x_h sein. Wir haben somit:

$$(10) \quad \left\{ l_a \int \int_{(F)} \frac{\partial \varphi_a}{\partial x} \frac{dy \, dz}{F} = l_a \mathfrak{E}_0 \{ 1 - 2 \sum X_h (\alpha_{1h}^2 L_1 + \alpha_{2h}^2 L_2 + \alpha_{3h}^2 L_3) \} \right.$$

Hierin darf man nun innerhalb einer Schicht von der kleinen Dicke Δx_h so viele (n) Kugeln mit verschiedensten Orientierungen liegend annehmen, daß die Summe über den Klammerausdruck sich von dem n -fachen Mittelwert über *alle möglichen* Orientierungen nicht merklich unterscheidet. Dieser Mittelwert ist aber

$$(11) \quad \bar{L} = \frac{1}{3} (L_1 + L_2 + L_3).$$

Hieraus ergibt sich, daß der Einfluß der Kügelchen auf den Leitungsvorgang verschwindet, wenn dieser Ausdruck durch die Leitfähigkeit l_a zu Null gemacht wird. Dies liefert die Bedingung:

$$(12) \quad \frac{l_1 - l_a}{l_1 + 2l_a} + \frac{l_2 - l_a}{l_2 + 2l_a} + \frac{l_3 - l_a}{l_3 + 2l_a} = 0.$$

Ist die l_3 -Achse eine Rotationsachse der Leitfähigkeit, also $l_1 = l_2$, und l_3 in früherer Bezeichnung $= l_0$, so ist einfacher

$$(13) \quad 2 \frac{l_1 - l_a}{l_1 + 2l_a} + \frac{l_0 - l_a}{l_0 + 2l_a} = 0.$$

Schreiben wir diese Bedingung:

$$(14) \quad \frac{l_a - l_1}{l_0 - l_a} = \frac{1}{2} \frac{l_1 + 2l_a}{l_0 + 2l_a},$$

so läßt sich unmittelbar erkennen, daß, wenn $l_0 > l_1$ ist, l_a *kleiner* ausfällt als $(2l_1 + l_0)/3$; denn der letztere Wert resultiert, wenn rechts $1/2$ steht, und der wirklich dort stehende Quotient ist $< 1/2$. Somit kann man als plausibel gemacht ansehen, daß auch die Leitfähigkeit \bar{l} der nicht homogenisierten anisotropen Flüssigkeit *kleiner* als $(2l_1 + l_0)/3$ sein wird.

Die Beobachtungen des Hrn. Svedberg bestätigen dies, wie schon oben gesagt, *qualitativ*; sie sind aber mit der Formel (14) *zahlenmäßig* unvereinbar: \bar{l} ist viel kleiner, als l_a sich aus den beobachteten l_0 und l_1 berechnet. Um ein Beispiel zu geben, so ist für eine Lösung von HCl in *p*-Azoxy-

phenetol bei Feldern von 3000—5000 Gauss gefunden $l_0/\bar{l} = 1,33$; $\bar{l}/l_1 = 1,03$, bei (wie oben) $l_0/l_1 = 1,37$. Somit liegt \bar{l} ganz nahe bei l_1 .

Ein Grund für diese Differenz wird offenbar sein, daß das vorstehend behandelte Problem als Bild für die nicht homogenisierte anisotrope Flüssigkeit zu wenig ähnlich ist. Gewiß wird in dieser Hinsicht die benutzte Annahme, daß die anisotropen Kugeln nur einen kleinen Teil des Gesamtraumes ausfüllen, stark ins Gewicht fallen; infolge dieser Annahme müssen nämlich in dem Bilde die Stromlinien mit geringeren Knickungen verlaufen, als in der Wirklichkeit. Aber man kann zweifeln, ob dieser Umstand allein zur vollen Erklärung der Differenz ausreicht. Jedenfalls ist noch eine andere Abweichung denkbar. In dem Bilde sind alle möglichen Orientierungen der Kugeln gleichmäßig zugelassen; es kommen also auch alle möglichen Brechungen von Stromlinien an ihren Oberflächen *gleichmäßig* vor. Es ist nun aber denkbar, daß in der nicht homogenisierten Flüssigkeit eine solche Gleichmäßigkeit nicht statthat, sondern die *schärferen* Brechungen überwiegen. Es ist z. B. möglich, daß die Existenz von benachbarten Bereichen mit *wenig verschiedenen* Orientierungen ausgeschlossen ist, weil zwischen nahen Molekülen die Tendenz der Parallelrichtung besteht, und daß demgemäß umgekehrt eine gegenseitige Orientierung benachbarter Bereiche, bei der die resp. Hauptachsen mehr oder weniger genau *normal* zueinander stehen, bei denen also jene Tendenz nicht oder nur schwach wirksam wird, besonders häufig vorkommt. Eine solche Auffassung wird durch gewisse Beobachtungen von Hrn. Lehmann über Gleichgewichtslagen von Systemen in einer indifferenten Flüssigkeit suspendierten Individuen „flüssiger Kristalle“ in der Tat nahe gelegt.

Jedenfalls kann man aus diesen Überlegungen schließen, daß der sehr kleine Wert der elektrischen Leitfähigkeit \bar{l} der nicht homogenisierten anisotropen Flüssigkeit einen Grund gegen die Auffassung der letzteren als eines Systemes homogener Bereiche in verschiedensten relativen Orientierungen nicht bietet. Und dies hat eine gewisse prinzipielle Bedeutung.

Göttingen, Anfang April 1916.

(Eingegangen 5. April 1916.)