

**5. Elektrische Doppelbrechung  
in binären Flüssigkeitsgemischen;  
von C. Bergholm.**

Experimentelle Untersuchungen über die elektrische Doppelbrechung in binären Flüssigkeitsgemischen sind ausgeführt von Schmidt<sup>1)</sup> und Lippmann.<sup>2)</sup> Schmidt fand, daß die elektro-optische Konstante für Mischungen von Schwefelkohlenstoff mit Benzol, Chloroform und Nitrobenzol aus keinem einfach übersichtlichen Gesetze abzuleiten ist. Lippmanns gesamte Untersuchung erstreckt sich auf über 90 verschiedene Substanzen, die in etwa 600 verschiedenen Lösungen und Mischungen in Benzol untersucht wurden. Aus den Untersuchungen wird geschlossen, daß die elektrische Doppelbrechung eine additive Größe ist, wenn der Prozentgehalt in Mol ausgedrückt wird. Dieser Satz scheint aber nicht für alle Substanzen zu gelten. Die erste Ausnahme bilden einige Substanzen mit negativer Kerrkonstante. Die Wertepunkte für Anilin, Toluidin-ortho, Kresol-para u. a. zeigen einen Anstieg bis zu einem höchsten Punkt, dann aber eine ständige Abnahme. Die Erklärung der Erreichung des Maximums erblickt Lippmann in der Bildung von Molekülkomplexen. Die zweite Ausnahme dieses Satzes findet man bei den Mischungen von Substanzen mit hohen elektro-optischen Konstanten. Die Mehrzahl der untersuchten Substanzen besitzen jedoch ein großes elektrisches Doppelbrechungsvermögen. — Lippmann<sup>3)</sup> schreibt: „Den Prozentgehalt nach Volumen zu berechnen, lohnte nicht, da bestehende Gesetzmäßigkeiten bei Mischungen deutlich zu erkennen waren, wenn der Prozentgehalt der Mischungen in Mol angegeben war, aber verschleiert oder überhaupt nicht ersichtlich waren, wenn der Prozentgehalt nach Volumen angeführt war.“ Der Theorie

1) W. Schmidt, Ann. d. Phys. 7. p. 171. 1902.

2) A. Lippmann, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten, Dissert. Leipzig 1912.

3) A. Lippmann, l. c. p. 49.

nach kann man erwarten, daß die Gesetzmäßigkeiten der elektrischen Doppelbrechung der Mischungen hervortreten, wenn der Prozentgehalt nach Volumen angegeben ist. Ich habe daher aus Lippmanns Tabellen den Prozentgehalt nach Volumen umgerechnet und die Werte in ein Koordinatensystem eingetragen. Die Abszisse gab den Prozentgehalt, der Ordinate den Wert ( $B$ ) der elektro-optischen Konstante der Mischung an. Aus den erhaltenen Kurven geht folgendes hervor: Bei den Benzolmischungen von Substanzen mit hohen positiven elektro-optischen Konstanten und hohen Dielektrizitätskonstanten ( $K$ ) liegen die Wertepunkte an einer Kurve, konvex gegen die Abszissenachse. Die Doppelbrechung ist daher kleiner als nach der Additivregel. Bei den Benzolmischungen von Substanzen mit kleinen negativen Kerrkonstanten und hohen Dielektrizitätskonstanten tritt die Erscheinung des Ansteigens von ( $B$ ) bis zu einem Maximum deutlich zutage. Das Maximum erhält man für große Werte der Benzolkonzentration.

Aus den Untersuchungen<sup>1)</sup> über den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten geht hervor, daß das elektrische Doppelbrechungsvermögen ( $B$ ) in hohem Grade von der Dielektrizitätskonstante ( $K$ ), dem Brechungsindex ( $n$ ) und der Dichte ( $d$ ) abhängt. Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Doppelbrechung wird klar, wenn man mit Cotton und Mouton annimmt, daß die elektrische Doppelbrechung auf der Orientierung der unsymmetrischen Moleküle im elektrischen Felde beruht. Die Kraft, die auf die Moleküle einwirkt ist nicht die äußere elektrische Feldstärke ( $E$ ), sondern die Feldintensität ( $E'$ ) im Innern der Flüssigkeit.

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P = \frac{K+2}{3} E.$$

$P$  ist die Polarisierung des Dielektrikums.

Die Phasendifferenz ( $\Delta$ ) wächst mit dem Quadrate der Feldstärke ( $E$ ) und der Länge ( $l$ ) der durchgestrahlten Schicht.

$$\Delta = B l E^2 = 9 B l \frac{E'^2}{(K+2)^2} = B' l E'^2.$$

$$B = \frac{(K+2)^2}{9} \cdot B'.$$

---

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

Die Kerrsche Konstante ( $B$ ) wächst also proportional  $(K + 2)^2$ .

Mischt man eine aktive Flüssigkeit mit einer inaktiven Flüssigkeit, wird die Eigenschaft der aktiven Moleküle nicht verändert. Die Kraft, die auf diese einwirkt, weicht von der für die reine Substanz gefundenen mehr oder minder ab. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Doppelbrechung einer Mischung in keinem einfachen Verhältnisse zur Anzahl aktiver Moleküle per Volumeneinheit wächst.

Ist ( $B$ ) die Kerrsche Konstante, ( $n$ ) der Brechungsindex, ( $K$ ) die Dielektrizitätskonstante der Mischung zweier Substanzen 1 und 2, deren Kerrschen Konstanten  $B_1$  und  $B_2$ , deren Brechungsexponenten  $n_1$  und  $n_2$ , deren Dielektrizitätskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  sind, so erhalte ich mit Hilfe Langevins Orientierungstheorie folgenden Ausdruck:<sup>1)</sup>

$$\frac{Bn}{(K+2)^2(n^2+2)^2} = \frac{n_1 B_1}{(K_1+2)^2(n_1^2+2)^2} \cdot \frac{V_1}{V_1+V_2} + \frac{n_2 \cdot B_2}{(K_2+2)^2(n_2^2+2)^2} \cdot \frac{V_2}{V_1+V_2}.$$

$V_1$  und  $V_2$  sind die Volumina der Bestandteile.

Mit Hilfe dieser Formel kann man die genannten Eigentümlichkeiten der elektrischen Doppelbrechung in binären Flüssigkeitsgemischen qualitativ leicht erklären. Ist  $B_1$  sehr groß im Verhältnis zu  $B_2$  und  $K_1 > K_2$ , kann man die Formel approximativ schreiben,

$$B = \frac{(K+2)^2}{(K_1+2)^2} \cdot B_1 \frac{V_1}{V_1+V_2}.$$

Da  $K_1 > K_2$ , wird im allgemeinen  $K < K_1$ , also ist

$$B < B_1 \frac{V_1}{V_1+V_2}.$$

Die Doppelbrechung dieser Mischung ist kleiner als nach der Additivregel. Ist der absolute Wert von  $B_1$  nicht zu groß, und  $K_1$  groß im Verhältnis zu  $K_2$ , erhält man die approximative Formel

$$B = \frac{(K+2)^2}{(K_2+2)^2} B_2 \frac{V_2}{V_1+V_2}.$$

---

1) C. Bergholm, Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik, Vet. Akad. Stockholm, 12, Nr. 3. 1917.

Da nun  $K > K_2$ , kann (B) für große Werte von  $V_2/V_1 + V_2$  größer als  $B_2$  werden. Das Maximum, das Lippmann für Mischungen von Benzol mit Toluidin-ortho, Anilin, Chlorphenol-para u. a. erhält, kann mit Hilfe der Mischungsformel erklärt werden. Die Erklärung der Erreichung des Maximums durch Bildung von Molekülkomplexen ist also überflüssig.

### Messungen.

Um die aufgestellte Mischungsformel quantitativ zu prüfen, habe ich für binäre Mischungen einiger Substanzen die elektrische Doppelbrechung, die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex experimentell bestimmt. Die Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung dieser Arbeit ist vorgenommen mit Hilfe derselben optischen und elektrischen Apparatur, mit welcher ich den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Doppelbrechung untersuchte. Die verwendete Wellenlänge war  $546 \mu\mu$ . Die kleinen Temperaturschwankungen der Meßzelle um die Mitteltemperatur ( $15^\circ \text{C.}$ ) wurden abgelesen und ihr Einfluß auf der elektrischen Doppelbrechung eliminiert.

Der Brechungsindex der Mischungen wurde nach der Methode des Minimums der Ablenkung bestimmt. Das Prisma war ein massives Glasprisma mit breiten zylindrischen Kanal, dessen Enden durch zwei planparallele Glasplatten verschlossen waren. Als Lichtquelle benutze ich eine Quecksilberbogenlampe. Die Einstellungen wurden für die grüne Hg-Linie gemacht.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden nach der Methode Nernsts gemessen. Die Eichflüssigkeit war Xylol-meta ( $K = 2,37$ ). Das Leitvermögen der Flüssigkeiten war sehr klein, und das Tonminimum daher immer gut.

Die Herstellung der Mischungen wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Gewicht eines Meßkölbchens, dessen Inhalt nach Kubikzentimetern bei  $15^\circ \text{C.}$  50 ccm ist, wird bestimmt. Nachher wird das Kölbchen bis an die Marke der Reihe nach mit den Flüssigkeiten 1 und 2 der Mischung gefüllt und gewogen. Die Gewichte der Flüssigkeiten sind  $Q_1$  und  $Q_2$ . Eine gewisse Menge  $P_1$  Gramm der Flüssigkeit 1 wird abgewogen, durch Zufügen von  $P_2$  Gramm der Flüssigkeit 2 wird das

Kölbchen bis zur Marke ausgefüllt. Die Prozentgehalte nach Volumen sind:

$$\frac{P_1}{Q_1} \quad \text{und} \quad \frac{P_2}{Q_2}.$$

Die Mischungen erfolgen ohne Änderung der Volumina, wenn

$$\frac{P_1}{Q_1} + \frac{P_2}{Q_2} = 1.$$

Die Ergebnisse der Messungen gehen aus den Tabellen und Kurven hervor. In der ersten Spalte steht der Prozentgehalt, in der zweiten der Brechungsindex ( $n$ ), in der dritten die Dielektrizitätskonstante ( $K$ ), in der vierten die experimentell gefundene Kerrkonstante ( $B_{\text{exp.}}$ ), in der fünften die nach der Mischungsformel berechnete Kerrkonstante ( $B_{\text{ber.}}$ ), in der sechsten die additive Kerrkonstante, die nach der Formel

$$B_{\text{add.}} = B_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2} + B_2 \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

berechnet ist, in der siebenten Spalte das arithmetische Mittel der beiden Konstanten  $B_{\text{ber.}}$  und  $B_{\text{add.}}$ .

In den beiden mitgeteilten Diagrammen habe ich die experimentell gefundenen Werte der Kerrkonstante ( $B_{\text{exp.}}$ ) durch Kreise angegeben. Die zusammenhängende Kurve ist nach der Mischungsformel berechnet und die punktierte gerade Linie gibt die nach der Additivregel berechnete Kerrkonstante ( $B_{\text{add.}}$ ) an.

Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Xylol-meta.

Prozentgehalt nach Volumen an Xylol-meta	$n$	$K$	$B_{\text{exp.}}$	$B_{\text{ber.}}$	$B_{\text{add.}}$	$\frac{B_{\text{ber.}} + B_{\text{add.}}}{2}$
0	1,63	2,61	25,4	(25,4)	(25,4)	(25,4)
39,7	1,58	2,54	17,0	17,0	17,7	17,35
51,5	1,56	2,50	14,6	14,6	15,4	15,0
58,6	1,55	2,48	13,3	13,2	14,0	13,6
100,0	1,50	2,37	5,92	(5,92)	(5,92)	(5,92)

Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid

Prozentgehalt nach Volumen an $\text{CCl}_4$	$n$	$K$	$B_{\text{exp.}}$	$B_{\text{ber.}}$	$B_{\text{add.}}$	$\frac{B_{\text{ber.}} + B_{\text{add.}}}{2}$
0	1,63	2,61	25,4	(25,4)	(25,4)	(25,4)
31,1	1,56	2,46	16,7	15,9	17,7	16,8
38,9	1,54	2,43	14,9	13,9	15,9	14,9
62,4	1,52	2,38	9,12	8,31	9,97	9,14
100,0	1,45	2,21	0,67	(0,67)	(0,67)	(0,67)

## Mischungen von Chlorbenzol und Kohlenstofftetrachlorid.

Prozentgehalt nach Volumen an $C_6H_5Cl$	$n$	$K$	$B_{exp.}$	$B_{ber.}$	$B_{add.}$	$\frac{B_{ber.} + B_{add.}}{2}$
0	1,45	2,21	0,67	(0,67)	(0,67)	(0,67)
15,2	1,477	2,72	10,4	5,7	15,2	10,4
20,0	1,480	2,91	13,9	7,8	19,7	13,8
32,2	1,489	3,35	23,0	14,2	31,4	22,8
100,0	1,53	5,98	96,0	(96,0)	(96,0)	(96,0)

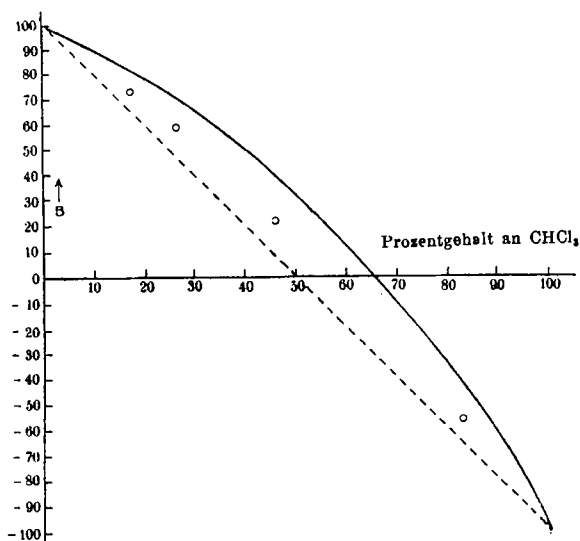
Mischungen von  $CS_2$  und  $CHCl_3$ .

Fig. 1.

## Mischungen von Chlorbenzol und Xylol-meta.

Prozentgehalt nach Volumen an $C_6H_5Cl$	$n$	$K$	$B_{exp.}$	$B_{ber.}$	$B_{add.}$	$\frac{B_{ber.} + B_{add.}}{2}$
0	1,50	2,37	5,92	(5,92)	(5,92)	(5,92)
20,2	1,51	3,18	19,7	15,2	24,1	19,6
39,5	1,51	3,76	34,0	26,0	41,6	33,8
100,0	1,53	5,98	96,0	(96,0)	(96,0)	(96,0)

## Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Chloroform (nach Schmidt)

Prozentgehalt nach Volumen an $\text{CHCl}_3$	$n$	$K$	$B_{\text{exp.}}$	$B_{\text{ber.}}$	$B_{\text{add.}}$	$\frac{B_{\text{ber.}} + B_{\text{add.}}}{2}$
0	1,63	2,7	+ 100	(+100)	(+100)	(+ 100)
17,4	1,60	3,0	+ 73	+ 81,4	+ 65,2	+ 73,3
26,4	1,58	3,2	+ 59	+ 70,5	+ 47,2	+ 59,0
45,8	1,55	3,5	+ 22	+ 39,8	+ 8,4	+ 24,1
82,6	1,48	4,5	- 56	- 41,5	- 65,2	- 54,0
100,0	1,45	5,1	- 100	(- 100)	(- 100)	(- 100)

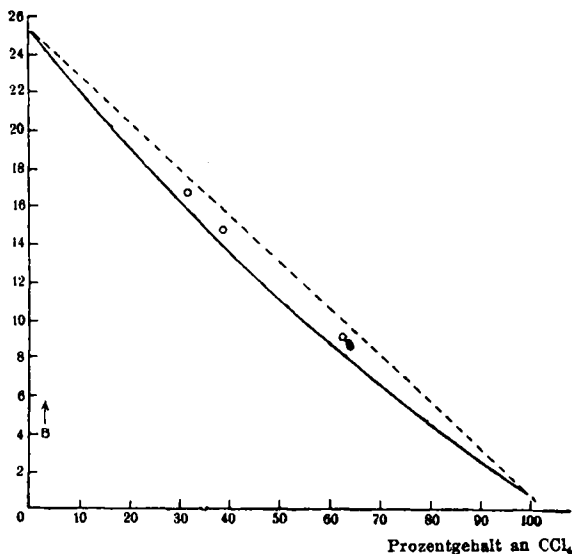
Mischungen von  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$ .

Fig. 2.

Die Werte der Dielektrizitätskonstanten für Mischung von Schwefelkohlenstoff und Chloroform sind den Untersuchungen Dobrosedows<sup>1)</sup> entnommen.

Wenn man den Prozentgehalt nach Volumen berechnet, gilt keinesfalls die Additivregel. Für Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Xylol-meta sind die nach der Mischungsformel berechneten Werte in quantitativer Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werte. Für

1) D. K. Dobrosedow, Journ. d. russ. Phys. chem. Ges. 44. p. 710. 1912.

die meisten untersuchten Mischungen gilt nicht die Mischungsformel. Der experimentell gefundene Wert der Kerrkonstante ist das arithmetische Mittel der nach der Mischungsformel berechnete Kerrkonstante und der, der nach der Additivregel berechnet wird.

#### **Zusammenfassung.**

Mit der Mischungsformel, die nach Langevins Theorie elektrischer Doppelbrechung berechnet wird, kann die Eigentümlichkeit der elektrischen Doppelbrechung in binären Flüssigkeitsgemischen qualitativ erklärt werden. Quantitative Übereinstimmung scheint nur bei einigen Mischungen zu bestehen. Für die meisten untersuchten Mischungen gilt exakt die Formel:

$$B = \frac{1 + \frac{(K+2)^2 (n^2+2)^2}{(K_1+2)^2 (n_1^2+2)^2}}{2} \cdot B_1 \frac{V_1}{V_1+V_2} + \frac{1 + \frac{(K+2)^2 (n^2+2)^2}{(K_2+2)^2 (n_2^2+2)^2}}{2} \cdot B_2 \frac{V_2}{V_1+V_2}.$$

Upsala, Physikal. Institut der Universität, Mai 1917.

(Eingegangen 31. Mai 1917.)