

fahren bedingten Form Gl. (52) vorliegen muß, die Energiebilanz Gl. (84) gültig ist. Das bedeutet zugleich, daß auf die x -Komponenten, die durch die Schwingungsgleichung (43) nicht erfaßt werden, im Rahmen der hier betrachteten Näherung keine Energie übertragen wird. Deshalb kann die x -Komponente der Gl. (33), wie bereits im Anschluß an Gl. (37) bemerkt wurde, im Fall, daß die Abhängigkeit der Materialkonstanten der Gl. (52) genügt, zumindest für ungedämpfte Wellen undiskutiert bleiben. Damit ist die Abtrennung und alleinige Behandlung der y - und z -Komponenten der Variablen unter den genannten Voraussetzungen auch energetisch gerechtfertigt.

Für die 3 Möglichkeiten ungedämpfter Wellen sind die in Gl. (85) auftretenden Brechungsindizes

aus dem Abschnitt B unter b), c), d) zu entnehmen. Danach gilt

$$\begin{aligned}\sigma_2 \rightarrow 0, & \quad \vartheta_{I,II}^2 = (\varepsilon_2 \mp \varepsilon')_{I,II}, \\ \sigma_2 \rightarrow \infty, & \quad \vartheta_{I,II}^2 = \left(\frac{4\pi \varrho_0 c^2}{H_0^2} + 1 \right)_{I,II} \\ \varrho_0 \rightarrow 0, & \quad \vartheta_{I,II}^2 = 1.\end{aligned}$$

Herrn Prof. Dr. G. HETTNER bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre ständige Förderung durch zahlreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Herrn Doz. Dr. A. HAUG danke ich für Diskussionsbemerkungen und Ratschläge. Besonders dankbar bin ich Herrn Dr. E. FICK und Herrn Dr. F. ENGELMANN für zahlreiche Gespräche, in denen ich viele wertvolle Hinweise erhielt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zur Durchführung dieser Arbeit.

Über das innere Feld beim Kerr-Effekt von Dipolflüssigkeiten*

Von ALBRECHT STEPPUHN

Aus dem I. Physikalischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 11 a, 912—919 [1956]; eingegangen am 12. September 1956)

Auf der Grundlage einer Arbeit von KLAGES zur Theorie des KERR-Effektes für unpolare Flüssigkeiten, in der das Molekül als Ellipsoid angenähert wird und als zusätzlicher Parameter die DK der Molekülmaterie erscheint, wird eine Beziehung für die KERR-Konstante polarer Moleküle in der flüssigen Phase abgeleitet. Bei Anwendung dieser Rechnung auf Lösungen zeigt sich dann, daß die molaren KERR-Konstanten der untersuchten Dipolmoleküle: Methyläthylketon, Methylisobutylketon, n -Dodecylchlorid und Di- n -butyläther in den Lösungsmitteln Hexan und Cyclohexan über den ganzen Konzentrationsbereich unabhängig von der Konzentration werden. Die bisher in diesen Lösungsmitteln gefundene und teilweise als besondere Flüssigkeitsstruktur gedeutete Abhängigkeit dürfte daher im wesentlichen auf dem nicht richtigen Ansatz für das innere Feld beruhen. Dagegen ist in Benzollösung besonders bei den beiden Ketonen eine merkliche Abhängigkeit ihrer molaren KERR-Konstante von der Konzentration festzustellen.

Vergleicht man die bisher bekannten molaren KERR-Konstanten MK der reinen Flüssigkeiten mit denen ihrer Gasphase, so findet man die MK der Flüssigkeit stets wesentlich kleiner als die des Gases. Nachdem dieses früher auf eine besondere Flüssigkeitsstruktur zurückgeführt wurde¹, ist in letzter Zeit² bei dieser Auswertung ein nicht richtiger Ansatz im inneren Feld vermutet worden. Für die potentielle Energie eines Moleküls und damit für seine mittlere Orientierung zur Feldrichtung ist nämlich die sogenannte innere Feldstärke F beim KERR-Effekt maßgebend; die am Molekül selbst herrscht. Sie unterscheidet sich wegen der elektrischen Wechselwirkung der Moleküle untereinander von der

außen an die Platten des Kondensators angelegten Feldstärke E_0 , die in Zukunft als äußere Feldstärke bezeichnet wird. Nur wenn man die Größe des inneren Feldes kennt, kann man aus der gemessenen KERR-Konstanten mit Hilfe eines Feldfaktors X die molare KERR-Konstante berechnen. Ist z. B. dieser Feldfaktor für den Anisotropie- und den Dipolanteil der KERR-Konstanten K gleich groß, so wird die molare KERR-Konstante $MK = K M / X \varrho$, wenn M das Molekulargewicht und ϱ die Dichte der betrachteten Substanz ist.

Überträgt man nun das von ONSAGER³ berechnete innere Feld auf den KERR-Effekt⁴, so erhält man wenigstens größenordnungsmäßige Übereinstim-

* D 77, Mainz 1956.

¹ u. a. H. A. STUART, Naturwiss. 31, 123 [1943].

² G. KLAGES, Z. Naturforsch. 9 a, 602 [1954].

³ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 [1936].

⁴ G. KLAGES, Z. Naturforsch. 7 a, 669 [1952].



mung von Gas- und Flüssigkeitswerten der molaren KERR-Konstanten, wogegen das früher verwendete innere Feld von LORENTZ⁵ keinerlei brauchbare Resultate ergibt. Besonders bei Anwendung auf den KERR-Effekt enthält der ONSAGERSche Feldansatz jedoch Mängel, die man beseitigen kann. So wird das Molekül als Kugel angenähert, außerdem einem polaren Molekül neben seinem Dipolmoment μ als innere DK das Quadrat des Brechungsindex n^2 zugeordnet. Bedenkt man aber, daß nur etwa $1/3$ des Volumens der Flüssigkeit von den Molekülen selbst eingenommen wird, so dürfte diese innere DK mit n^2 wesentlich zu klein angesetzt sein. Bei unpolaren Molekülen geht der ONSAGERSche Feldfaktor

$$X^O = \frac{(n^2+2)^4}{n^2} \cdot \left(\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+n^2} \right)^2$$

wegen $\varepsilon = n^2$ wieder in den von CLAUSIUS-MOSOTTI

$$X^{C-M} = \frac{(n^2+2)^2}{n^2} (\varepsilon+2)^2$$

über, der auf dem nicht richtigen LORENTZ-Feld beruht. Hier gelangte dann KLAGES² durch Einführung einer DK der Molekülmaterie, die größer als n^2 ist, und Annäherung des Moleküls als Ellipsoid zu molaren KERR-Konstanten von unpolaren Flüssigkeiten, die mit denen des Gases ziemlich gut übereinstimmen. Für Dipolmoleküle in der Flüssigkeit soll nun auf der Grundlage dieser Arbeit und mit Hilfe des ONSAGERSchen Modelles der Feldfaktor X weiter verbessert und mit KERR-Effektmessungen an geeigneten Substanzen geprüft werden. Besonders die Konzentrationsabhängigkeit der KERR-Konstanten von Lösungen polarer Moleküle dürfte danach auf eine bessere Diskussionsgrundlage gestellt werden.

I. Die Faktoren des inneren Feldes

a) Effektives Dipolmoment für die potentielle Energie

Wir legen die drei Hauptachsen a_i des ellipsoidförmigen polaren Moleküls in die Richtungen der statischen Hauptpolarisierbarkeiten $\bar{\alpha}_i$ und bezeichnen die Komponenten des Momentes μ in Richtung dieser Achsen mit μ_i . Nun hängt die in die Orientierungstheorie⁶ des KERR-Effektes eingehende poten-

tielle Energie des Dipols in der Flüssigkeit nicht nur vom Moment μ sondern auch wegen der Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium von dessen DK ε und von der DK ε_M und den Entelektrisierungsfaktoren A_i des Moleküls ab. Die Berücksichtigung von ε_M und der A_i kann nun formal durch Veränderung der Komponenten des Dipolmomentes erfolgen, wenn man zweckmäßigerweise das äußere Feld E_0 in den Gleichungen ungeändert beibehalten will. Man erhält dann für die potentielle Energie des permanenten Dipols in der Flüssigkeit den Ausdruck

$$U = - \sum_{i=1}^3 \mu_i^* E_0 \cos \vartheta_i$$

mit $\vartheta_i = \angle(a_i, E_0)$, der an die Stelle der potentiellen Energie

$$U = - \sum_{i=1}^3 \mu_i E_0 \cos \vartheta_i$$

für den gasförmigen Zustand tritt, wenn mit μ_i^* die geänderten Komponenten des Dipolmomentes bezeichnet werden. In den bekannten Beziehungen der Orientierungstheorie sind dann einfach die μ_i durch die effektiven Momente μ_i^* zu ersetzen. Zur Bestimmung der μ_i^* aus der potentiellen Energie gehen wir von dem am Molekül angreifenden inneren Feld aus, das sich nach ONSAGER vektoriell aus der Hohlraumfeldstärke G und der Rückwirkungsfeldstärke R^7 zusammensetzt. Letztere besteht aus zwei Anteilen, der Rückwirkungsfeldstärke des permanenten Dipols μf und der des induzierten Momentes $\bar{\alpha} f F$. f hat dabei für ein Ellipsoid in Richtung der Achse a_i nach SCHOLTE⁸ die Größe

$$f_i = \frac{3}{a_1 a_2 a_3} \frac{A_i(1-A_i)(\varepsilon-1)}{\varepsilon + (1-\varepsilon) A_i},$$

wenn A_i der Entelektrisierungsfaktor des Ellipsoides in dieser Achsenrichtung ist, zu der für die weiteren Betrachtungen das äußere Feld E_0 parallel liege. Da sich der Dipol nicht in seinem eigenen Feld ausrichten kann, geht von dem momentanen inneren Feld

$$F_i = \frac{G_i + f_i \mu_i}{1 - f_i \bar{\alpha}_i}$$

nur das erste Glied als richtende Feldstärke in die potentielle Energie ein. Dieses kann man noch unter Verwendung des Zusammenhanges zwischen dem

⁵ H. A. LORENTZ, Elektronentheorie, Teubner, Leipzig 1909, S. 303.

⁶ P. LANGEVIN, J. Phys. Radium 7, 249 [1910] und M. BORN, Ann. Phys., Lpz. 55, 177 [1918].

⁷ Siehe auch: C. J. F. BÖTTCHER, Theory of Electric Polarisation, Elsevier Publ. Comp. 1952, S. 174.

⁸ TH. G. SCHOLTE, Physika 15, 437 [1949].

Hohlraumfeld G_i und der makroskopischen Feldstärke E_0 :

$$G_i = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) A_i} E_0$$

umformen. Schreibt man außerdem noch die statische Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}_i$ des Ellipsoides mit der „Molekül-DK“ ε_M als

$$\bar{\alpha}_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{3} \frac{\varepsilon_M - 1}{1 + (\varepsilon_M - 1) A_i},$$

indem hier eine isotrope Polarisierbarkeit der Molekülmaterie angenommen wird, so erhält man für die potentielle Energie

$$\begin{aligned} U &= - \sum_{i=1}^3 \mu_i \frac{G_i}{1 - f_i \bar{\alpha}_i} \\ &= - \sum_{i=1}^3 \mu_i \varepsilon \frac{1 + (\varepsilon_M - 1) A_i}{\varepsilon + (\varepsilon_M - \varepsilon) A_i} \cos \vartheta_i, \end{aligned}$$

womit für

$$\mu_i^* = \mu_i \varepsilon \frac{1 + (\varepsilon_M - 1) A_i}{\varepsilon + (\varepsilon_M - \varepsilon) A_i}$$

gefunden wird. Wir wollen nun die unmittelbaren Meßgrößen $\bar{\alpha}_i$ an Stelle der Modellparameter A_i einführen und setzen weiterhin

$$a_1 a_2 a_3 = \bar{\alpha} \frac{\varepsilon_M + 2}{\varepsilon_M - 1},$$

wobei die hier nur in zweiter Ordnung in den A_i auftretende Anisotropie des Moleküls vernachlässigt wird. Damit wird schließlich:

$$\mu_i^* = \mu_i \varepsilon \frac{\varepsilon_M + 2}{(\varepsilon_M + 2 \varepsilon) Z_i} \quad (1)$$

$$\text{mit} \quad Z_i = 1 + \frac{\bar{\alpha}_i - \bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} \frac{3 \varepsilon_M (\varepsilon - 1)}{(\varepsilon_M - 1) (2 \varepsilon + \varepsilon_M)}.$$

b) Dipolglied

Zur Berechnung des Dipolgliedes der KERR-Konstanten benötigt man nun noch die optische Polarisierbarkeit in Achsenrichtung, für die sich, ebenso wie bei unpolaren Molekülen², ein effektiver, durch Influenzwechselwirkung mit der Umgebung veränderter Wert ergibt:

$$\alpha_i^* = \alpha_i n^2 \frac{n_M^2 + 2}{(n_M^2 + 2 n^2) Y_i}$$

$$\text{mit} \quad Y_i = 1 + \frac{\alpha_i - \bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} \frac{3 n_M^2 (n^2 - 1)}{(n_M^2 - 1) (2 n^2 + n_M^2)}.$$

Setzt man jetzt $n_M^2 = \varepsilon_M$, so wird der auftretende Fehler von der Größenordnung des Ultrarotbeitrages sein, der jedoch einige Prozente von ε_M nicht übersteigt. Mit dieser Vereinfachung erhält man für

das Dipolglied Θ_2^* , das sich aus dem Dipolglied der Orientierungstheorie für den Gaszustand Θ_2 durch Ersetzen von μ_i^* und α_i^* an Stelle von μ_i und α_i ergibt, die Beziehung:

$$\Theta_2^* = \varepsilon^2 n^2 \frac{(\varepsilon_M + 2)^4 (\varepsilon_M - n^2)}{(\varepsilon_M + 2 \varepsilon)^2 (\varepsilon_M + 2 n^2)^2 (\varepsilon_M - 1)} \cdot \frac{1}{Y_1 Y_2 Y_3} \frac{1}{(Z_1 Z_2 Z_3)^2} \Theta_2' \quad (2)$$

mit

$$\begin{aligned} \Theta_2' &= \frac{1}{45 k^2 T^2} \{ (Z_2^2 \mu_1^2 - Z_1^2 \mu_2^2) (\alpha_1 - \alpha_2) Y_3 Z_3^2 \\ &\quad + (Z_3^2 \mu_2^2 - Z_2^2 \mu_3^2) (\alpha_2 - \alpha_3) Y_1 Z_1^2 \\ &\quad + (Z_1^2 \mu_3^2 - Z_3^2 \mu_1^2) (\alpha_3 - \alpha_1) Y_2 Z_2^2 \}. \end{aligned}$$

Θ_2' unterscheidet sich von Θ_2 nur durch einen Faktor, wenn das Molekül als Rotationsellipsoid angenähert werden kann und außerdem das Moment μ in eine der Hauptachsen des Ellipsoids fällt.

c) Anisotropieglied

Die Beziehung für die abgeänderten Komponenten der statischen Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}_i^*$ des Ellipsoids entnehmen wir wieder der zitierten Arbeit², wenn wir dort n^2 durch ε ersetzen:

$$\bar{\alpha}_i^* = \bar{\alpha}_i \varepsilon \frac{(\varepsilon_M - \varepsilon) (\varepsilon_M + 2)}{(\varepsilon_M - 1) (2 \varepsilon + \varepsilon_M) U_i}$$

$$\text{mit } U_i = 1 + \frac{\bar{\alpha}_i - \bar{\alpha}}{\bar{\alpha}} \frac{3 \varepsilon_M (\varepsilon - 1)}{(\varepsilon_M - 1) (2 \varepsilon + \varepsilon_M)}.$$

Setzt man noch zur Vereinfachung $\bar{\alpha}_i = \alpha_i$, also auch $U_i = Z_i$, so erhalten wir als abgeändertes Anisotropieglied:

$$\begin{aligned} \Theta_1^* &= \varepsilon n^2 \frac{(\varepsilon_M + 2)^4 (\varepsilon_M - \varepsilon)^2 (\varepsilon_M - n^2)}{(\varepsilon_M - 1)^3 (\varepsilon_M + 2 n^2)^2 (\varepsilon_M + 2 \varepsilon)^2} \\ &\quad \cdot \frac{1}{Y_1 Y_2 Y_3} \frac{1}{Z_1 Z_2 Z_3} \Theta_1' \end{aligned} \quad (3)$$

mit

$$\begin{aligned} \Theta_1' &= \frac{1}{45 k T} \{ (\alpha_1 - \alpha_2)^2 Y_3 Z_3 \\ &\quad + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 Y_1 Z_1 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 Y_2 Z_2 \}. \end{aligned}$$

Zusammenfassend ergibt sich die KERR-Konstante (N = Anzahl der Moleküle pro cm^3):

$$\begin{aligned} K &= \frac{n_p - n_s}{n} \frac{1}{E_0^2} = 3 \pi N \frac{2 n^2 + \varepsilon_M}{2 n^4 + \varepsilon_M} (\Theta_1^* + \Theta_2^*) \\ &= \frac{3 \pi N \varepsilon n^2 (\varepsilon_M + 2)^4 (\varepsilon_M - n^2)}{(\varepsilon_M + 2 n^4) (\varepsilon_M + 2 n^2)^2 (\varepsilon_M + 2 \varepsilon)^2 (\varepsilon_M - 1)} \\ &\quad \cdot \frac{1}{Y_1 Y_2 Y_3} \frac{1}{Z_1 Z_2 Z_3} \left\{ \left(\frac{\varepsilon_M - \varepsilon}{\varepsilon_M - 1} \right)^2 \Theta_1' + \frac{\varepsilon}{Z_1 Z_2 Z_3} \Theta_2' \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Die Y_i und Z_i sind dabei als Korrekturgrößen aufzufassen und weichen nicht erheblich von eins ab.

d) Molare KERR-Konstante

Wie man an dem für die KERR-Konstante erhaltenen Ausdruck (4) erkennt, werden die Feldfaktoren für das Anisotropie- und das Dipolglied verschieden. Aus der gemessenen KERR-Konstante K kann jedoch nur eine molare KERR-Konstante, in die allein die Daten des freien Moleküls eingehen, berechnet werden, wenn der Feldfaktor für das Anisotropie- und das Dipolglied der gleiche ist. Mit Hilfe der Beziehung (4) sind wir jedoch bei Kenntnis des Anisotropiegliedes in der Lage, aus dem Meßwert K das Dipolglied zu ermitteln. Dies gilt auch für Lösungen, wenn das Anisotropieglied des Lösungsmittels bekannt ist. An Stelle der molaren KERR-Konstanten können wir dann aus den Flüssigkeitsmessungen den Wert $(\pi/27) N_L \Theta_2'$ (N_L LOSCHMIDTSche Zahl) bestimmen, den wir als Dipolanteil MK_D der MK bezeichnen wollen. Er stellt aber den Hauptanteil der molaren KERR-Konstante dar, da der Anisotropieanteil im allgemeinen unter 20% des Dipolanteils liegt.

II. Meßmethode

Die Untersuchung des KERR-Effektes von Lösungen erforderte die Bestimmung von KERR-Konstanten im Bereich von etwa $B = (20-0,2) \cdot 10^{-7}$, wobei zur Messung der Doppelbrechung der vereinfachte Halbschattenkompensator von SZIVESSY und DIERKESMANN⁹ verwendet wurde. Je nach der Größe der auftretenden Phasendifferenzen fanden dann die Meßmethoden von SZIVESSY und HERZOG¹⁰ oder von SZIVESSY und DIERKESMANN⁹ Anwendung. Als Lichtquelle diente eine mit 220 V Gleichspannung betriebene Quecksilberhochdrucklampe H.A.Q. 300, deren grüne Linie mit dem optischen Schwerpunkt bei 546 m μ ausgefiltert wurde. Als Polarisator und Analysator standen vergütete GLANTHOMPSONsche Nicols zur Verfügung. Zur Konstanthaltung der Temperatur während der Messung wurde Wasser aus einem HÖPPLER-Thermostaten durch den die KERR-Zelle umgebenden Kühlmantel geleitet. Bei beiden Meßanordnungen lag der Eichung die KERR-Konstante von Schwefelkohlenstoff nach CHAUMONT¹¹, $B_S = 3,6152 \cdot 10^{-7}$ bei 18° C und $\lambda = 546$ m μ , zugrunde. Die Meßtemperatur betrug 22° C. Der Fehler der gemessenen KERR-Konstanten liegt bei vorsichtiger Berücksichtigung aller Fehlerquellen im Mittel nicht über 5%.

⁹ G. SZIVESSY u. A. DIERKESMANN, Ann. Phys., Lpz. 5, 11, 949 [1931]; Z. Kristallogr. 77, 239 [1931] und Z. Instrumkde. 52, 337 [1932].

¹⁰ G. SZIVESSY u. W. HERZOG, Z. Instrumkde. 52, 305 [1937].

¹¹ L. CHAUMONT, Ann. Phys., Paris (9) 5, 68 [1916].

III. Meßergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung gelangten die Dipolsubstanzen Methyläthylketon, Methylisobutylketon, *n*-Dodecylchlorid und Di-*n*-butyläther. Die Reinigung der Substanzen und Lösungsmittel geschah durch zweimalige, zum Teil im Vakuum durchgeführte Destillation und, wenn nötig, durch anschließende Trocknung. Die KERR-Konstanten von Methyläthylketon und Methylisobutylketon wurden in den drei Lösungsmitteln Hexan, Cyclohexan und Benzol, *n*-Dodecylchlorid in Hexan¹² und Benzol und Di-*n*-butyläther in Hexan und Tetrachlorkohlenstoff bis zu möglichst kleinen Konzentrationen gemessen. Außerdem wurde der Verlauf der statischen DK, der Dichte und des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Konzentration in den erwähnten Lösungsmitteln bestimmt.

a) Methyläthylketon

Als Beispiel sei zunächst Methyläthylketon ausführlicher besprochen, da sich hier alle Änderungen, die sich durch Verwendung des verbesserten Feldansatzes gegenüber denen von LORENTZ und ONSAGER ergeben, gut erkennen lassen. In Abb. 1 ist zunächst der gemessene Verlauf der KERR-Konstanten B der Mischungen über den ganzen Konzentrationsbereich aufgetragen. Methyläthylketon wurde früher von

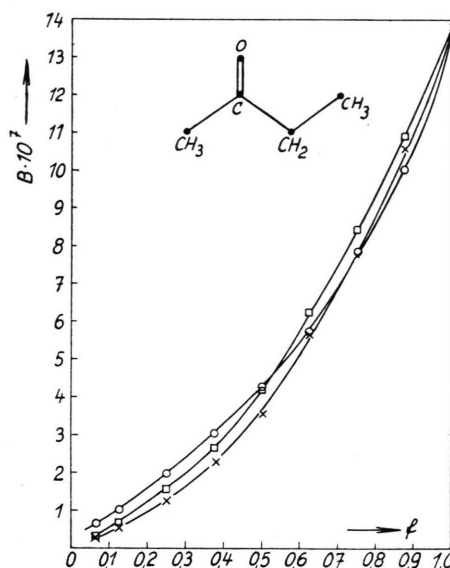


Abb. 1. Die gemessenen KERR-Konstanten B von Methyläthylketon in: Hexan \times , Cyclohexan \square und Benzol \circ (f =Molenbruch von Methyläthylketon).

¹² Für die freundliche Überlassung von *n*-Dodecylchlorid und Hexan sind wir der Firma H e n k e l, Düsseldorf, bzw. Herrn Dr. SPENGLER (Ruhrchemie AG) zu besonderem Dank verpflichtet.

LEISER¹³ als reine Flüssigkeit ohne exakte Temperaturangabe bei weißem Licht zu 4,2 S bestimmt. Im Vergleich mit dem von uns bei 22°C erhaltenen Wert liegt die KERR-Konstante nach LEISER um etwa 8% zu hoch. Im Dampf sind KERR-Konstante und Depolarisationsgrad gemessen, woraus von STUART und VOLKMANN¹⁴ das Polarisierbarkeitsellipsoid berechnet worden ist.

Um einen Vergleich mit den Werten aus der von uns erweiterten Theorie ziehen zu können, wurden die molaren KERR-Konstanten

$$MK_b = MK_a - (MK_{ab} - MK_a)/f_b$$

(f_b = Molenbruch der Dipolsubstanz)

nach ONSAGER aus den gemessenen B berechnet und in Abb. 2 dargestellt. Der Gaswert der KERR-Konstanten ist bei Annahme des idealen Gaszustandes auf 22°C umgerechnet worden und ebenfalls in Abb. 2 eingetragen. Die molare KERR-Konstante MK der reinen Flüssigkeit unterscheidet sich nun nach CLAUSIUS-MOSOTTI, deren MK_b -Werte in Hexan zum Vergleich in Abb. 2 eingezeichnet sind, von der MK

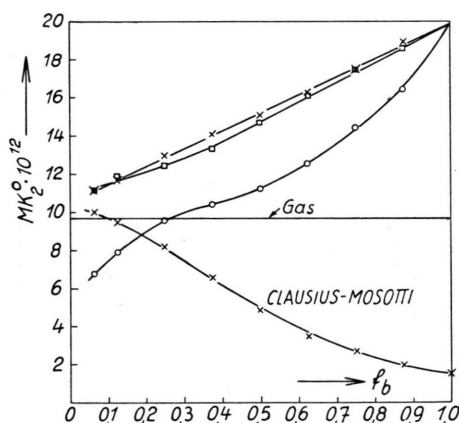


Abb. 2. Die molaren KERR-Konstanten MK von Methyläthylketon nach ONSAGER in: Hexan \times , Cyclohexan \square und Benzol \circ .

des Gases um den Faktor 7, während sich nach ONSAGER die beiden MK nur um den Faktor 2 unterscheiden. Außerdem ist der Gang der beiden MK gerade entgegengesetzt. Es zeigen also die MK_b der Lösungen nach ONSAGER wenigstens größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit dem Gas, und wir können sie daher als Werte erster Näherung auffassen.

MK_b steigt nach ONSAGER in den Lösungsmitteln Hexan und Cyclohexan von $MK_b = 11 \cdot 10^{-12}$ nahezu linear mit der Konzentration an, wogegen die MK_b in Benzol ein anderes Verhalten mit erheblich unterhalb der in Hexan und Cyclohexan gefundenen Werte zeigen. Dieser stark abweichende Verlauf in Benzol wird sich wohl kaum ausschließlich auf die Mängel des ONSAGERSchen Ansatzes zurückführen lassen.

Wie schon in Abschnitt I erwähnt, werden nach unserer Beziehung (4) die Feldfaktoren für das Anisotropie- und das Dipolglied verschieden, und zwar im wesentlichen um den Faktor ϵ . An Stelle einer molaren KERR-Konstante, wie sie für den Gaszustand ermittelt werden kann, wurde für die Flüssigkeit der Dipolanteil der molaren KERR-Konstanten MK_D eingeführt, wobei der dabei nicht berücksichtigte Anisotropieanteil bei Methyläthylketon nur 10% dieses Dipolanteils beträgt. Die zur Ermittlung der MK_D notwendigen ϵ_M der Lösungsmittel entnehmen wir aus der bereits zitierten Arbeit², wobei hier die aus dem Gleichsetzen der MK des Gases und der reinen Flüssigkeit erhaltenen Werte genommen werden. Die Anisotropieglieder berechnen wir nach STUART¹⁵. Weiterhin benötigt man zur Ermittlung von MK_D die DK der Molekülmaterie ϵ_M von Methyläthylketon. Durch Gleichsetzen der auf gleiche Anzahl von Molekülen bezogenen KERR-Konstanten im Gaszustand und in der reinen Flüssigkeit findet man hier für $\epsilon_M = 4,7$, ein Wert, der nach den bisherigen Erfahrungen bei unpolaren aliphatischen Molekülen² — dort ergab sich im Mittel 4,5 — etwa zu erwarten ist, wenn die Molekülform im Gas und in der reinen Flüssigkeit annähernd die gleiche ist. Mit diesem ϵ_M ist dann der in Abb. 3 dargestellte Verlauf von MK_D berechnet worden. Es gelingt hier, da die Hauptpolarisierbarkeiten in der Gasphase bekannt sind¹⁵ und dazu noch in der Flüssigkeit im Mittel unverändert bleiben, die Größe Θ_{2b} zu ermitteln, die unabhängig von Y_{ib} und Z_{ib} (4) ist und die dann in Abb. 3 in der Form

$$(\pi/27) N_L \Theta_{2b} = MK_D$$

in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen wurde.

Zur Frage nach der mittleren Molekülform in der reinen Flüssigkeit, zu deren Beantwortung der Un-

¹³ R. LEISER, Abh. Dtsch. Bunsengesellschaft. 4 [1910].

¹⁴ H. A. STUART u. H. VOLKMANN, Ann. Phys., Lpz. (5) **18**, 121 [1933] und H. VOLKMANN, Angew. Chem. **61**, 201 [1930].

¹⁵ H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer 1952, S. 416.

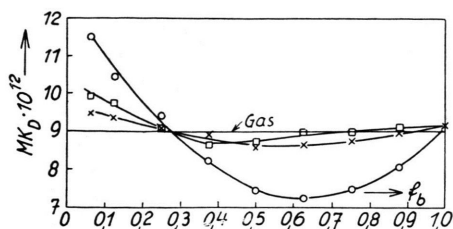


Abb. 3. Dipolanteil der molaren KERR-Konstanten MK_D von Methyläthylketon in: Hexan \times , Cyclohexan \square und Benzol \circ .

terschied zwischen der MK im Gaszustand und in der reinen Flüssigkeit heranzuziehen ist, kann also für Methyläthylketon festgestellt werden, daß eine merkliche Änderung der Hauptpolarisierbarkeiten α_i beim Übergang vom Dampf zur Flüssigkeit auf Grund des erhaltenen Wertes von ϵ_M unwahrscheinlich ist. Dabei hängt der so gewonnene Wert von ϵ_M sehr empfindlich von den beiden zugrunde gelegten Meßwerten ab – 5% Änderung des einen bewirkt eine solche von 0,1 in ϵ_M .

Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren KERR-Konstanten läßt dagegen auf eventuelle Unterschiede im Einfluß der Lösungsmittel- und der polaren Nachbarmoleküle auf die mittlere Form des polaren Moleküls in der Lösung schließen. Wie man dazu in Abb. 3 sieht, beträgt bei Verwendung des verbesserten inneren Feldes in Hexan und Cyclohexan die maximale Abweichung zweier Werte längs des Konzentrationsbereiches von 0,25 bis 1 Molenbruch etwa 5%. Sieht man von dem leichten Anstieg unterhalb von $\phi_b = 0,25$ ab, so kann man MK_D über den ganzen Konzentrationsbereich mit guter Näherung als konstant ansehen. Auf den relativen Verlauf dieser Kurven hat dabei ϵ_M nur einen geringen Einfluß, da es im wesentlichen nur den Absolutbetrag von Θ_{2b} bestimmt. So ist also in den Lösungsmitteln Hexan und Cyclohexan keine merkliche Veränderung der mittleren Form des Moleküls gegenüber der reinen Flüssigkeit festzustellen. In Benzol dagegen ist der Verlauf der MK von Methyläthylketon ein ganz anderer und könnte vielleicht als Hinweis auf Assoziation gedeutet werden.

Nachdem nun die wesentlichen Gesichtspunkte an Methyläthylketon erläutert wurden, können wir uns bei den übrigen drei untersuchten Dipolmolekülen kürzer fassen. Die Meßwerte der KERR-Konstanten in den oben angegebenen Lösungsmitteln sind in den Abb. 4, 5 und 6 aufgezeichnet.

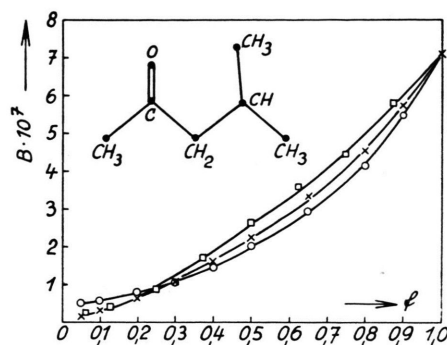


Abb. 4. Die gemessenen KERR-Konstanten B von Methylisobutylketon in: Hexan \times , Cyclohexan \square und Benzol \circ .

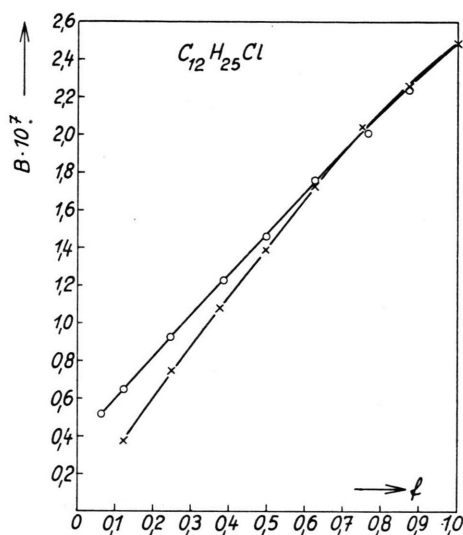


Abb. 5. Die gemessenen KERR-Konstanten B von n-Dodecylchlorid in: Hexan \times und Benzol \circ .

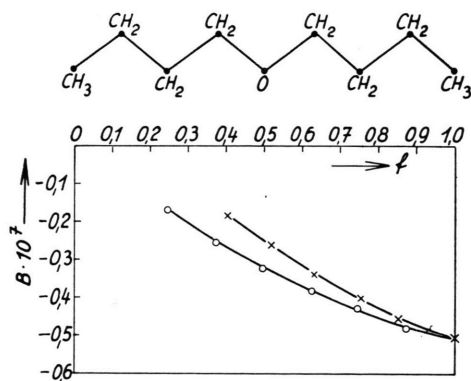


Abb. 6. Die gemessenen KERR-Konstanten B von Di-n-butyläther in: Hexan \times und Tetrachlorkohlenstoff \circ .

b) Methylisobutylketon

Diese Substanz ist bisher weder im Gaszustand noch als Flüssigkeit untersucht worden. Der $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Rest, der darin an die Stelle der CH_3 -Gruppe in Methyläthylketon tritt, wird das Molekül etwas kugelförmiger machen, was eine kleinere optische Anisotropie und damit eine kleinere molare KERR-Konstante zur Folge hat. Experimentell zeigt sich der ähnliche Aufbau beider Moleküle schon in einem ganz ähnlichen Verhalten der MK_b nach ONSAGER, wobei die entsprechenden Werte von Methylisobutylketon um etwa 25% unterhalb derer von Methyläthylketon liegen.

Da bei Methylisobutylketon der Gaswert der KERR-Konstanten und die Hauptpolarisierbarkeiten nicht bekannt sind, läßt sich zur Auswertung nach unserer Beziehung (4) ϵ_M nicht in der oben geschilderten Weise bestimmen. Es erscheint jedoch wegen der bei unpolaren Molekülen² für eine homologe Reihe gezeigten Konstanz von ϵ_M sinnvoll, den für Methyläthylketon erhaltenen Wert $\epsilon_M = 4,7$ heranzuziehen. Die Größe des weiterhin benötigten Anisotropiegliedes wurde aus den Werten anderer aliphatischer Ketone¹⁵ zu $2,45 \cdot 10^{-35}$ abgeschätzt. Dann ergibt sich ein Verlauf von MK_D' in den angegebenen drei Lösungsmitteln, der in Abb. 7 dargestellt ist. Die dabei unberücksichtigt gebliebenen Korrekturglieder Y_{ib} und Z_{ib} haben zur Folge, daß die aufgetragenen Werte Θ_{2b}' gegenüber den Θ_{2b} um etwa 10% zu groß ausfallen, wie eine Überschlagsrechnung zeigt. Die aus Abb. 7 zu ziehenden

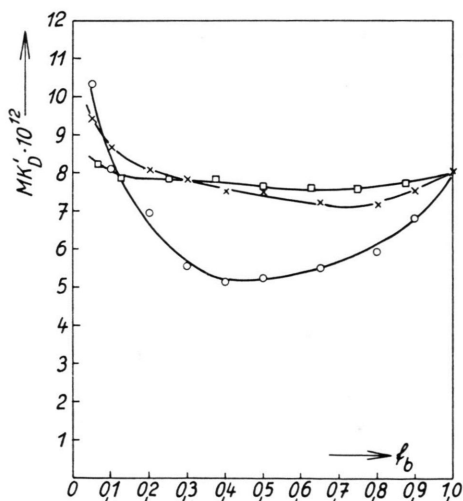


Abb. 7. Dipolanteil der molaren KERR-Konstanten MK_D' von Methylisobutylketon in: Hexan \times , Cyclohexan \square und Benzol \circ .

qualitativen Schlüsse sind ganz analog denen bei Methyläthylketon. Während in Hexan und Cyclohexan die molare KERR-Konstante MK_D in guter Näherung unabhängig von der Konzentration gefunden wurde, ist in Benzol wieder ein abweichendes Verhalten festzustellen.

c) n-Dodecylchlorid

Aus den bekannten Werten der normalen aliphatischen Paraffine wurden hier, da die KERR-Konstante im Gaszustand nicht bekannt ist, Anisotropieglied und DK der Molekülmaterie ϵ_M (4,5) abgeschätzt. Den dann erhaltenen Verlauf von MK_D' zeigt Abb. 8, wo in dem milieugleichen Lösungsmittel Hexan wieder Unabhängigkeit der MK_D' von der Konzentration festzustellen ist. Dieses Ergebnis läßt die bisherige Vorstellung^{1, 16} von der bevorzugten Parallellagerung längerer Ketten, die sich hier in einem Absinken des Dipolgliedes Θ_{2b}' mit wachsender Konzentration bemerkbar machen müßte, fraglich erscheinen. In Benzol deutet sich dagegen wieder eine schwache Abhängigkeit der MK_D' von der Konzentration in dem Sinne an, daß die Einlagerung von Benzolmolekülen die optische Anisotropie etwas herabsetzt.

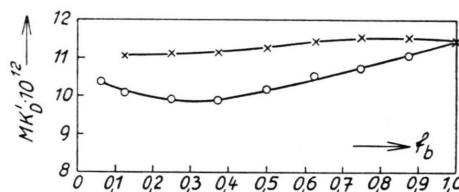


Abb. 8. Dipolanteil der molaren KERR-Konstanten MK_D' von n-Dodecylchlorid in: Hexan \times und Benzol \circ .

Zur Frage nach der Orientierung des Moleküls im äußeren Felde läßt sich¹⁶ formal die optische Anisotropie δ unter Annahme von Rotationssymmetrie aus Dipol- und Anisotropieglied ausrechnen. Als Verhältnis der beiden so ermittelten Anisotropien findet man dann den Wert 4,5, wenn dabei für $\mu = 2,02$ D und für den vom Moment mit der langen Molekülachse gebildeten Winkel $\beta = 20^\circ$ angenommen wird. Diese Abweichung in δ könnte man wieder¹⁶ als Hinweis dafür deuten, daß sich nur ein Teil der dem Dipol benachbarten CH_3 -Gruppen des Moleküls in die Feldrichtung orientiert. Allerdings hängt das Verhältnis erheblich von der Wahl

¹⁶ G. KLAGES u. A. STEPPURN, Z. Elektrochem. **56**, 668 [1952].

des Winkels β ab, jedoch erscheint uns ein Winkel $\beta = 48^\circ$, für den es gleich eins wird, nach den bisherigen Erfahrungen an aliphatischen Chloriden zu groß.

d) Di-n-butyläther

Beim letzten der untersuchten Dipolmoleküle, Di-n-butyläther, ist die KERR-Konstante im Gaszustand bei 184°C gemessen¹⁵. Da aber der Depolarisationsgrad nicht bestimmt ist, gelingt es ohne zusätzliche Annahmen nicht, das Dipolglied vom Anisotropieglied zu trennen. Dazu muß man die optische Anisotropie δ^2 aus für ähnliche Äthermoleküle bekannten Werten¹⁵ abschätzen und kann dann erst die KERR-Konstante des Gases auf 22°C — die Meßtemperatur der Flüssigkeit — umrechnen. Diese benötigt man ja, um mit Hilfe der in der reinen Flüssigkeit gemessenen KERR-Konstanten ϵ_M zu ermitteln. Der dann bei Di-n-butyläther mit δ^2 von $2,0 - 2,5 \cdot 10^{-2}$ gefundene Werte für ϵ_M von 3,25 bis 3,0 ist nach den bisherigen Erfahrungen aber mit Sicherheit zu klein, so daß die Voraussetzung dieser Rechnung — gleiche mittlere Molekülgestalt in Flüssigkeit und Gas — hier nicht mehr erfüllt sein dürfte.

Hierzu läßt sich nun umgekehrt mit Hilfe des bekannten Dipolmomentes¹⁵ und einem $\epsilon_M = 4,5$, das sich für aliphatische Ketten als mittlerer Wert bewährt hat, formal die Anisotropie δ^2 aus Anisotropie- und Dipolglied der KERR-Konstanten der Flüssigkeit ausrechnen, wenn man dazu das Molekül rotationsymmetrisch annähert. Die sich dabei ergebende optische Anisotropie δ^2 ist im flüssigen Zustand um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als im Gase und die mittlere Form des Moleküls würde danach im Gaszustand wesentlich gestreckter sein als in der Flüssigkeit.

Auf die ausführliche Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der MK_D' von Di-n-butyläther in Hexan und Tetrachlorkohlenstoff, die mit dem Erwartungswert $\epsilon_M = 4,5$ aus den Meßwerten ermittelt wurden, sei hier verzichtet. Man findet wieder in den beiden Lösungsmitteln keine wesentliche Abhängigkeit von der Konzentration.

Ist bei polaren Molekülen keine elektrische oder optische Anisotropie der „Molekülmaterie“ vorhanden, die durch in den drei Hauptachsen verschiedene ϵ_{Mi} zu beschreiben wäre, d. h., ist die optische Anisotropie der Molekeln allein durch ihre Form bedingt, so gelingt es also ähnlich wie bei unpolaren Molekülen², durch eine elektrostatische Theorie den Vergleich von Gas- und Flüssigkeitsmessungen des KERR-Effektes auf eine brauchbare Grundlage zu stellen. Zur Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit zeigt sich, daß die bisher gefundene Abhängigkeit der molaren KERR-Konstanten von der Konzentration bei ihrer Berechnung aus den Meßwerten bei Hexan und Cyclohexan auf den nicht richtigen Ansatz des inneren Feldes zurückzuführen ist. Die Größe ϵ_M , die als unbekannter Parameter in die neuen Beziehungen eingeht, läßt sich meist aus ähnlich aufgebauten Molekülen gut abschätzen, wenn nicht eine Berechnung mit Hilfe des Gaswertes der KERR-Konstanten möglich ist.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. KLAGES, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, bin ich für sein ständiges Interesse und seine fördernden Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen danke ich Herrn Prof. Dr. H. KLUMB für die freundliche Zurverfügungstellung von Institutsmitteln, durch die diese Arbeit ermöglicht wurde. Außerdem schulde ich der Firma Leitz, Wetzlar, für die freundliche Herstellung und Überlassung der GLAN-THOMPSONSchen Nicols sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines ABBÉ-Refraktometers und eines HÖPPLER-Thermostaten aufrichtigen Dank.

Über die untersten Anregungszustände von J^{127} bei der elastischen Streuung von D,D-Neutronen

Von H. HEYMANN, G. LINDSTRÖM und H. NEUERT

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforschg. 11 a, 919—920 [1956]; eingegangen am 30. September 1956)

Das Ansprechvermögen von Szintillationszählern mit NaJ(Tl)-Kristallen auf mittelschnelle Neutronen ergab sich bei früheren Untersuchungen¹ zu etwa

1%. Der Nachweis solcher Neutronen ist vor allem auf die γ -Strahlungen zurückzuführen, die bei der unelastischen Streuung der Neutronen am Jod und am Natrium entstehen. Wegen der starken Energieabhängigkeit der Absorption der γ -Quanten im Kri-

¹ K. G. STEFFEN u. H. NEUERT, Z. Phys., im Druck.