

alle der am Methylenblau in Absorption beobachteten Elektronenübergänge wiedergegeben.

Die mögliche Einordnung von Absorptionsbanden in Serien vom RYDBERG-Typ ist allem Anschein nach nicht auf das Spektrum des Methylenblaus beschränkt. Auch bei Acridinfarbstoffen und Polymethinen² lassen sich in manchen Fällen derartige Serien auffinden. Außerdem erlaubt eine ähnliche Betrachtungsweise wie sie beim Methylenblau benutzt wurde, die Lage von *cis*-Banden in Polyyenspektrum abzuschätzen. Wenn man versuchsweise z. B. beim α -Carotin⁷ aus der Differenz der ersten und zweiten Längsabsorption (ca. 16 000 cm^{-1}) eine Serienformel

$$\tilde{\nu} = 49\,600 - 109\,737 / (n - 0,04)^2 \text{ cm}^{-1}$$

aufstellt, die allerdings nicht durch weitere Banden gestützt ist, so kann man mit dem so gewonnenen

Wert von $I = 49\,600 \text{ cm}^{-1}$ eine neue, den Grundzustand enthaltende Serie

$$\tilde{\nu} = 49\,600 - 109\,737 / (n + 0,49)^2 \text{ cm}^{-1}$$

erhalten, deren erster, ($A \rightarrow A$)-Übergang bei 31 900 cm^{-1} liegen sollte. Die experimentell festgestellte *cis*-Bande besitzt in Übereinstimmung damit ein Maximum bei $7\,30\,500 \text{ cm}^{-1}$ und ist, da die Polarisation der Banden nicht sehr von der des β -Carotins⁸ abweichen dürfte, in der *trans*-Konfiguration verboten, bei der *meso-cis*-Form erlaubt und querpolarisiert. Ganz ähnlich lässt sich das β -Carotin selbst behandeln.

Alle diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit allgemeinen Überlegungen, die SCHEIBE über derartige RYDBERG-Serien angestellt hat⁹.

Der eine von uns (J. K.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

⁷ L. ZECHMEISTER u. A. POLGAR, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 137 [1944].

⁸ R. ECKERT u. H. KUHN, Z. Elektrochem. **64**, 356 [1960].

⁹ G. SCHEIBE, D. BRÜCK u. F. DÖRR, Chem. Ber. **85**, 867 [1952].

— G. SCHEIBE, Chimia **15**, 10 [1961].

Elektrostatische Molekülmodelle zum Kerr-Effekt unpolarer Flüssigkeiten

Von REINHARD KÜSTER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. **16 a**, 366—374 [1961]; eingegangen am 19. Januar 1961)

Überträgt man die Modellvorstellungen des ONSAGERSchen Feldansatzes auf den KERR-Effekt, so werden Annahmen über den Zusammenhang von molekulärer Anisotropie und Molekülstruktur notwendig. Das im Rahmen einer elektrostatischen Theorie allgemeinste Modell betrachtet ein Molekül-ellipsoid aus anisotrop polarisierbarer Materie, deren mittlere DK größer als die der reinen Flüssigkeit sein kann. Es lassen sich zwei spezielle Modelle mit je einem freien Parameter herleiten. Dieser Parameter ist in dem einen Fall die DK der als isotrop betrachteten Molekülmaterie, durch die die wahre Raumbeanspruchung der Moleküle in der Flüssigkeit beschrieben wird; im anderen Modell ist der Parameter ein Maß für die Anisotropie der Molekülsubstanz. Beide Modelle werden an unpolaren Flüssigkeiten geprüft, mit dem Ergebnis, daß sie in vielen Fällen zu zutreffenden Aussagen über die Molekülstruktur führen. Außerdem werden neue Messungen des KERR-Effektes von Mischungen unpolarer Substanzen mitgeteilt, die zeigen, daß sich die Modelle gerade dort besonders gut bewähren.

Ähnlich wie bei der Berechnung des molekularen Dipolmoments oder der Polarisierbarkeit aus den dielektrischen Meßdaten einer Flüssigkeit stößt man auch bei der Herleitung der Gleichungen des KERR-Effekts auf die Frage nach dem am Molekül angreifenden, dem sogenannten inneren Feld, das infolge elektrostatischer Wechselwirkung vom außen anliegenden makroskopischen Feld verschieden ist. Das LORENTZ-Feld ist ein bei Flüssigkeiten sicher unzulänglicher Ansatz, da es nur einen räumlichen und zeitlichen Mittelwert darstellt. Speziell beim KERR-

Effekt werden die aus diesem Ansatz berechneten molekularen KERR-Konstanten (MK) stets zu klein.

Eine strenge Theorie, die die Wechselwirkung mit den Methoden der statistischen Mechanik erfaßt, ist für eine praktische Auswertung von Messungen wohl kaum verwendbar, zumindest, solange genauere Kenntnisse über die Verteilungsfunktion der Moleküle in der Flüssigkeit noch ausstehen.

ONSAGER konnte am Beispiel der Berechnung des Dipolmoments aus DK und Brechungsindex zeigen, wie man durch eine sehr einfache Modellvorstellung



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

die statistischen Einflüsse der Nachbarmoleküle summarisch erfassen kann¹; man nähert die ganze Umgebung als homogenes Medium an, das bis an den Rand des ebenfalls als homogen betrachteten Moleküls reicht. Die dielektrischen Daten des äußeren Mediums sind durch direkte Messung bekannt, während über Form, Größe und dielektrischen Aufbau des Moleküls selbst irgendwelche begründbaren Annahmen zu machen sind. Bei ONSAGER ist das Molekül isotrop, d. h. es besitzt Kugelform und einheitliche DK in allen drei Raumrichtungen. Diese DK ist außerdem gleich n^2 , wobei n der Brechungsindex des reinen Mediums ist (bzw. bei Mischungen der reinen Substanz). Das Volumen des Moleküls bei ONSAGER ist damit $1/N$ (N = Zahl der Moleküle pro cm^3). Die Frage nach dem dielektrischen Verhalten des Moleküls ist damit auf eine einfache elektrostatische Randwertaufgabe zurückgeführt.

Obwohl sich dieses Modell bei der Molekularpolarisation sehr gut bewährt hat, können wir es in dieser einfachen Form auf den KERR-Effekt nicht anwenden, weil es der hier in Erscheinung tretenden molekularen Anisotropie nicht Rechnung trägt. Für eine detailliertere Beschreibung der Moleküleigenschaften bieten sich zwei Möglichkeiten an: sowohl ein ellipsoidförmiges Molekül mit isotroper innerer DK als auch ein kugel- oder ellipsoidförmiges Molekül mit anisotroper DK zeigt die gewünschte Anisotropie. Wir werden im folgenden von Form- bzw. Strukturanisotropie sprechen.

Nachdem der Fall des rein formanisotropen Moleküls bereits früher von KLAGES behandelt wurde²⁻⁴, soll hier die molekulare Strukturanisotropie mitberücksichtigt und dabei untersucht werden, unter welchen Annahmen man in diesem Fall zu einem einfach zu beschreibenden Modell gelangen kann.

1. Ausgangsgleichungen

Wir stellen die für die Rechnung notwendigen Ausgangsformeln zusammen – durchweg wohlbekannte Gleichungen der Elektrostatik – und nennen:

- α_i ($i = 1, 2, 3$) die drei Hauptpolarisierbarkeiten des Moleküls, wobei wir vom Unterschied zwischen statischer und optischer Polarisierbarkeit absehen,
- α die mittlere Polarisierbarkeit $\alpha = \frac{1}{3} \sum \alpha_i$,
- a_i die Hauptachsen des Ellipsoidmoleküls,
- P_i die Entpolarisierungsfaktoren,

ε_i die Hauptwerte der „inneren DK“, n_M^2 den mittleren (effektiven) Wert der inneren DK, n den makroskopischen Brechungsindex, wobei wir unter n^2 die makroskopische DK verstehen, d. h. wir vernachlässigen durchweg das Ultrarotglied.

Die Polarisierbarkeiten unseres Modellmoleküls im Vakuum sind $\alpha_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{3} \frac{\varepsilon_i - 1}{1 + (\varepsilon_i - 1) P_i}$. (1)

Ihr Mittelwert ist $\alpha = a_1 a_2 a_3 \frac{n_M^2 - 1}{n_M^2 + 2}$. (2)

n_M^2 ist durch diese Gleichung definiert, also nicht etwa als Mittelwert der drei ε_i . Praktisch allerdings fallen beide Zahlen innerhalb von etwa 2% zusammen.

Für ein Molekül im Vakuum gibt es nur einen Polarisierbarkeitstensor mit den Hauptwerten α_i , der sowohl den induzierenden als auch den richten Einfluß eines in Richtung der Achse a_i angreifenden Feldes E_0 beschreibt. Bettet man dagegen das Ellipsoid in ein Medium der DK n^2 , so ist die angreifende Feldstärke verschieden von E_0 ; in formaler Analogie zu den Verhältnissen im Vakuum schreiben wir für induziertes Moment und potentielle Energie

$$m_i = \alpha_i^* E_0, \quad \alpha_i^* = \alpha_i n^2 \frac{1 + (\varepsilon_i - 1) P_i}{n^2 + (\varepsilon_i - n^2) P_i}, \quad (3)$$

$$U = -\frac{1}{2} \overline{\alpha_i^*} E_0^2, \quad \overline{\alpha_i^*} = \alpha_i^* \frac{\varepsilon_i - n^2}{\varepsilon_i - 1}. \quad (4)$$

Berechnet man aus (3) die Polarisierung der Flüssigkeit und vernachlässigt die Anisotropie, indem man die Größen ε_i und P_i durch ihre Mittelwerte n_M^2 und $1/3$ ersetzt, so erhält man eine Beziehung für den Brechungsindex

$$n^2 - 1 = 4 \pi N a_1 a_2 a_3 (n_M^2 - 1) \frac{n^2}{2 n^2 + n_M^2}. \quad (5)$$

Auch hier beträgt der Fehler der Vernachlässigung nur wenige Prozent. Gl. (5) stellt eine Erweiterung der LORENTZ-LORENZ-Gleichung dar und geht für $n_M^2 = n^2$ in diese über.

Die BORN-LANGEVINSche Rechnung für den KERR-Effekt kann man nun auf unsere Ausgangsgrößen α_i^* und $\overline{\alpha_i^*}$ übertragen und erhält in vollständiger Analogie

$$K = 3 \pi N \frac{2 n^2 + n_M^2}{2 n^4 + n_M^2} \Theta_1^* \quad (6)$$

¹ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

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

³ A. STEPPUHN, Z. Naturforsch. **11 a**, 912 [1956].

⁴ G. KLAGES u. R. KÜSTER, Z. Naturforsch. **12 a**, 629 [1957].

mit

$$\begin{aligned}\Theta_1^* = \frac{1}{45 k T} & [(\alpha_1^* - \alpha_2^*) (\bar{\alpha}_1^* - \bar{\alpha}_2^*) \\ & + (\alpha_2^* - \alpha_3^*) (\bar{\alpha}_2^* - \bar{\alpha}_3^*) + (\alpha_3^* - \alpha_1^*) (\bar{\alpha}_3^* - \bar{\alpha}_1^*)].\end{aligned}\quad (7)$$

Diese beiden Gleichungen treten an die Stelle der bekannten, aus dem LORENTZ-Feld folgenden Beziehungen^{5, 6}

$$K = \frac{\pi}{27} N \frac{(n^2+2)^4}{n^2} \Theta_1; \quad (8)$$

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 k T} [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2].$$

2. Gleichung eines zweiparametrischen Modells

Während in Gl. (8) die rein molekulare Größe Θ_1 (als Maß der Anisotropie des Moleküls) unmittelbar aus den Meßdaten K und n berechnet werden kann, gehen in die Gln. (6) und (7) noch die ε_i und P_i als zusätzliche Strukturgrößen des Moleküls ein. Die makroskopische KERR-Konstante ist jetzt also nicht mehr allein durch die α_i , d. h. die molekulare Anisotropie gegeben, sondern hängt darüber hinaus noch von deren Zustandekommen aus der Molekülstruktur nach Gl. (1) ab. Umgekehrt setzt eine Auswertung der Meßgrößen K und n — also die Bestimmung der α_i aus ihnen — ebenfalls spezielle Annahmen über die Molekülstruktur, d. h. die Werte von ε_i und P_i voraus. Da jede dieser Annahmen eine Unsicherheit in die Theorie hineinbringt, ist es unser Ziel, mit möglichst wenig Zusatzparametern auszukommen. Infolge der Gln. (1) und (2) und der weiteren Bedingung $\sum_i P_i = 1$ wird die Zahl der verfügbaren Strukturgrößen von acht ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, n_M^2, \varepsilon_i, P_i$) auf drei verringert. Durch einen einfachen Ansatz, der eine nur unbedeutende Vernachlässigung enthält, kommt man sogar auf eine verhältnismäßig übersichtliche zweiparametrische Gleichung. Legt man schließlich in physikalisch naheliegender Weise je einen der beiden Parameter fest, so lassen sich zwei besonders einfach zu interpretierende Modelle gewinnen:

Wir betrachten eine Flüssigkeit, von der wir sowohl die KERR-Konstante K als auch (etwa aus Gas-messungen von MK und Depolarisationsgrad) die molekularen α_i kennen. Versuchen wir, diese Sub-

stanz durch eine Modellflüssigkeit mit demselben K und gleichem Brechungsindex n nachzubilden, aufgebaut aus Ellipsoidmolekülen mit gleichen α_i , so ist die Aufgabe nach dem eben Gesagten nicht eindeutig zu lösen. Zunächst können wir einen Wert für die innere DK n_M^2 vorgeben, womit nach Gl. (2) auch das Molekülvolumen festgelegt ist. Achtet man zunächst noch nicht auf K , so kann man das so erhaltene Molekülellipsoid noch auf verschiedene Weise deformieren, indem man jede Formänderung von einer entsprechenden Änderung der ε_i so begleiten lässt, daß die α_i -Werte erhalten bleiben. Als mögliche Grenzzustände finden wir das rein strukturani-
sotrope Kugelmolekül ($P_i = 1/3$) und das rein form-
anisotrope Ellipsoid ($\varepsilon_i = n_M^2$). Das gesuchte Modell-
molekül, das gerade zur beobachteten KERR-Kon-
stante K führt, wird zwischen diesen beiden Extre-
men zu suchen sein. Wenn es gelingt, den Übergang
zwischen beiden Grenzfällen durch einen Parameter s
zu beschreiben, der das „Mischungsverhältnis“ von
Struktur- zu Formanisotropie bedeutet, so lässt sich
ein Diagramm aufstellen, das zeigt, wie zu jedem
vorgegebenen n_M^2 ein bestimmter s -Wert gehört, der
die KERR-Konstante unserer Modellflüssigkeit der
gegebenen gleich macht (Abb. 1).

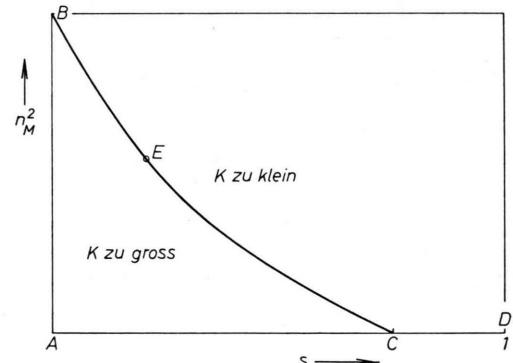


Abb. 1. Lage der Modelle im n_M^2 — s -Diagramm.

Nennen wir die Entpolarisierungsfaktoren des rein formanisotropen Modellmoleküls P_{0i} und machen wir für das „gemischt-anisotrope“ Ellipsoid den An-satz

$$P_i = P_{0i} \left\{ 1 - s \frac{3 P_{0i} - 1}{3 P_{0i}} \right\}, \quad (9)$$

so erfüllt der auf diese Weise eingeführte Parameter s die aufgestellte Forderung: für $s = 0$ ist $P_i = P_{0i}$,

⁵ H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin 1952.

⁶ H. A. STUART, Der elektrooptische KERR-Effekt, im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 10/III. Teubner-Verlag, Leipzig 1939.

für $s=1$ ist $P_i=1/3$. Drückt man P_i und ε_i in den Gln. (3) und (4) durch die beiden Größen n_M^2 und s aus, so ergibt sich

$$\alpha_i^* = \alpha_i n^2 \frac{n_M^2 + 2}{n_M^2 + 2 n^2} \frac{1}{q_i}; \quad \bar{\alpha}_i^* = \alpha_i n^2 \frac{n_M^2 + 2}{(n_M^2 + 2 n^2)(n_M^2 - 1)} \frac{r_i}{q_i}, \quad (10)$$

wobei folgende Abkürzungen eingeführt wurden:

$$x_i = \frac{\alpha_i - \alpha}{\alpha}; \quad r_i = n_M^2 - n^2 + \frac{s}{3} (n_M^2 + 2)(n^2 - 1) \frac{x_i}{1+x_i}$$

$$q_i = 1 + \frac{n_M^2 - s(n_M^2 + 2)(2n_M^2 + 1) + [3 - s(n_M^2 + 2)][3n_M^2 - s(n_M^2 + 2)]x_i}{3(n_M^2 - 1)(1+x_i)} \frac{n^2 - 1}{n_M^2 + 2 n^2} x_i. \quad (11)$$

Nun kann man die KERR-Konstante berechnen, indem man (10) in (6) und (7) einsetzt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$K = 3 \pi N \frac{n^4 (n_M^2 + 2)^2}{(n_M^2 + 2 n^4)(n_M^2 + 2 n^2)(n_M^2 - 1)} \Theta_1'',$$

$$\Theta_1'' = \frac{1}{45 k T} [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 A_3 B_3 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 A_1 B_1 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2 A_2 B_2] \quad (12)$$

mit den Abkürzungen

$$A_i = \frac{(1+x_j)^{1/q_j} - (1+x_k)^{1/q_k}}{x_j - x_k};$$

$$B_i = \frac{(1+x_j)^{r_j/q_j} - (1+x_k)^{r_k/q_k}}{x_j - x_k}, \quad (13)$$

wobei i, j, k die zyklischen Permutationen von 1, 2, 3 durchlaufen.

Durch den Ansatz (9) haben wir das angekündigte zweiparametrische Modell gewonnen; die Vernachlässigung, durch die ein dritter Parameter ausgeschaltet wird, liegt in der Annahme, daß der Übergang von Form- zu Strukturanisotropie durch nur eine Zahl s ausgedrückt werden kann, eine Annahme, auf deren Berechtigung wir in der späteren Diskussion noch einmal zurückkommen.

Will man mit Hilfe der Gln. (12) und (13) eine KERR-Effektsmessung auswerten, d. h. Aussagen über die α_i erhalten, müssen zunächst also die beiden Parameter n_M^2 und s bekannt sein. (Die α_i einzeln berechnen kann man selbst dann nicht, weil zusammen mit der Beziehung $\sum \alpha_i = 3\alpha$ nur zwei Gleichungen für die drei α_i gegeben sind. Diese Einschränkung gilt aber auch für Gl. (8) und ist nicht charakteristisch für unser Modell.) Wie man durch weitere Festlegung je eines Parameters zu zwei verschiedenen zu interpretierenden Modellen gelangt, soll im folgenden gezeigt werden.

3. Zwei spezielle Modelle

Das Diagramm Abb. 1 faßt die Überlegungen des vorigen Abschnitts zusammen. Für ein Molekül mit vorgegebenen α_i gibt es zu jedem n_M^2 einen Wert

des Parameters s , der zu einem bestimmten Wert für die KERR-Konstante K der Modellflüssigkeit führt. Das Modell bildet also für alle auf der eingezeichneten Kurve liegenden $n_M^2 - s$ -Kombinationen die Substanz, deren K und deren molekulare α_i wir kennen, nach. $n_M^2 - s$ -Kombinationen links der Kurve führen auf zu kleine, rechts liegende auf zu große KERR-Konstanten.

Ein extremer Fall wird durch den Punkt A dargestellt. Er entspricht einem Molekül mit reiner Formanisotropie und der inneren DK n^2 . Ein solches Modell muß in artgleicher Flüssigkeit seine Anisotropie nach außen völlig verlieren, da es sich in nichts von seiner Umgebung unterscheidet, die Einführung einer besonderen Molekülform also fiktiv bleibt. Ein KERR-Effekt kann nicht auftreten.

Wandert man von A aus längs der Abszisse, so ersetzt der Strukturanteil der Anisotropie den Formanteil in zunehmendem Maß. Die Molekülspezies wird jetzt elektrisch durch einen DK-Tensor ε_i beschrieben, so daß das Molekül sich von seiner Umgebung unterscheidet, obwohl der Mittelwert der ε_i weiterhin gleich n^2 ist. Bei $s=1$ (Punkt D) hat man ein rein strukturanisotropes Kugelmolekül, der KERR-Effekt hat seinen für den Fall $n_M^2 = n^2$ maximalen Wert erreicht. Man kann sich davon überzeugen, daß Gl. (12) für diesen Fall bis auf nur wenig von 1 verschiedene Korrekturfaktoren im Θ_1'' in die parameterfreie Gl. (8) übergeht, von der die Erfahrung gezeigt hat, daß sie bei gegebener molekulärer Anisotropie stets auf zu große KERR-Konstanten der Flüssigkeit führt. Der wahre, beobachtete Wert von K wird also durch einen zwischen den Extremen A und D liegenden Punkt C mit $0 < s < 1$ „eingestellt“.

Gehen wir statt von A von einem höher auf der Ordinate liegenden Punkt $n_M^2 > n^2$ aus, so ist bereits bei $s=0$ das Molekül nicht mehr mit seiner Umgebung identisch, ein gewisser Anteil der Vakuumanisotropie macht sich schon jetzt im KERR-Effekt bemerkbar. Infolgedessen wird ein kleineres s , d. h.

ein geringerer Strukturanteil der Vakuumanisotropie, genügen, um den richtigen KERR-Effekt herzustellen (Punkt E). Wählen wir das n_M^2 immer größer, so kommen wir schließlich zu einem Punkt B, bei dem dies bereits mit $s = 0$ der Fall ist.

Wir unternehmen nun den naheliegenden Versuch, durch Fixierung des einen der beiden Parameter unser Modell weiter zu vereinfachen. In physikalisch zwanglos zu rechtfertigender Weise ist dies auf zweifachem Wege möglich, so daß wir schließlich zwei Modelle mit nur je einem Parameter erhalten. Im Diagramm werden diese Modelle durch die beiden Endpunkte der Kurve, B und C, dargestellt.

Modell B. Dieses Modell ist mit dem bereits von KLAGES² angegebenen identisch. Das Molekül ist rein formanisotrop, muß also, um seine Anisotropie in der Flüssigkeit nicht ganz zu verlieren, eine Molekül-DK besitzen, die von der der Umgebung verschieden ist. Man kann also n_M^2 als Parameter so bestimmen, daß die aus der KERR-Konstante der Flüssigkeit berechnete MK mit der aus Gasmessungen übereinstimmt. Die Begründung für die Annahme $n_M^2 > n^2$ folgt aus der Überlegung, daß die Moleküle in der Flüssigkeit nicht das ganze ihnen zur Verfügung stehende Volumen $1/N$ ausfüllen. Das einzelne Molekül muß deshalb eine größere Dichte und damit eine größere DK haben als die umgebende „verschmierte“ Molekülsubstanz.

Modell C. Wir wandern, vom Punkt A ausgehend, längs der Abszisse, wie weiter oben beschrieben. Die Übereinstimmung von gemessener Gas- mit berechneter Flüssigkeits-MK wird bei $n_M^2 = n^2$ durch den Parameter s hergestellt.

Mit der Annahme $n_M^2 = n^2$ verzichtet dieses Modell auf eine Berücksichtigung des wahren Molekülvolumens. Sie ist mit der Gleichung

$$\alpha = a_1 a_2 a_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (14)$$

identisch, die aus (2) folgt und als ONSAGERSche Näherung bezeichnet wird und entspricht der Vorstellung, daß die Moleküle auf das Volumen $1/N$ homogen verteilt sind, wie aus (5) und (14) folgt:

$$\frac{4\pi}{3} N a_1 a_2 a_3 = 1. \quad (15)$$

Der ONSAGERSche Ansatz wird durch ein verfeinertes Modell nahegelegt, das die Raumbeanspruchung der Moleküle in der Flüssigkeit *streng* zu beschreiben versucht: das Molekül darf hierbei nicht

unmittelbar in die umgebende homogenisierte Flüssigkeit eingebettet werden. Zu jedem Molekül gehört ja ein Raumanteil $1/N$, und der Tatsache, daß es diesen nicht total ausfüllt, kann man durch einen Modellansatz gerecht werden, bei dem das Molekül in einem Hohlraum der Größe $1/N$ liegt, die Flüssigkeit also nicht direkt berührt. Dieser Ansatz jedoch führt gegenüber dem ONSAGERSchen zu keinen neuen Konsequenzen. An Moleküldaten gehen nämlich in die innere Feldstärke nur die α_i ein (in der Form $f_i \alpha_i$, f_i = Faktor der Rückwirkungsfeldstärke des Hohlraumes). Alle Moleküle mit gleichen α_i und N verhalten sich also in diesem Modell nach außen hin unabhängig von der speziellen Molekülstruktur gleich. Ein in der geschilderten Weise die Raumbeanspruchung berücksichtigendes Modell kann daher speziell durch ein auf den ganzen Raum $1/N$ vergrößertes Ersatzmolekül dargestellt werden — eben unser Modell C. Die mittlere DK der Molekülmaterie darf sich in diesem Fall nicht mehr von der Umgebung unterscheiden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es zwei Modelle gibt, die den KERR-Effekt durch nur einen Strukturparameter beschreiben können. In beiden Fällen versucht der Parameter einer tatsächlichen Moleküleigenschaft gerecht zu werden, wobei er die andere außer Acht läßt. Modell B geht von den tatsächlichen Volumenverhältnissen aus, beschränkt sich aber auf reine Formanisotropie. Modell C vermag die Strukturanisotropie mitzuerfassen, verzichtet aber auf eine Berücksichtigung des Molekülvolumens.

4. Vergleich mit experimentellen Werten an reinen Flüssigkeiten

Die Modelle B und C gestatten einen Vergleich der als Parameter ermittelten Strukturgrößen mit anderweitig bekannten Moleküldaten, bei Modell B mit dem Volumen, bei Modell C mit den Achsenverhältnissen. Bei der Berechnung von n_M^2 und s wird Rotationssymmetrie der Moleküle um die Achse a_1 angenommen. Die Größe Θ_1'' aus (12) kann man in diesem Fall wegen $\alpha_2 = \alpha_3$ durch Herausziehen des gemeinsamen Faktors $A_2 B_2 = A_3 B_3$ auf Θ_1 von (8) zurückführen und so in (12) die Größe $MK = \pi/27 \cdot N_L \Theta_1$ einführen. Das Gleichsetzen dieser MK mit dem bekannten Gaswert liefert n_M^2 bzw. s .

Tab. 1 enthält die Ergebnisse der Auswertung.

	Modell B		Modell C		Vergleichswerte aus Moleküldaten				
	n_M^2	a_1/a_2	s	a_1/a_2	$n_M^2(\eta)$	$n_M^2(b)$	$n_M^2(r)$	$a_1/a_2(r)$	$a_1/a_3(r)$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CS_2	12,8	6,0	0,71	2,3	12,2	12,6	—	2,08	2,08
n -Pentan	4,4	2,05	0,55	2,1	4,43	5,24	—	—	—
n -Hexan	4,3	2,17	0,49	2,2	4,94	5,18	—	—	—
n -Heptan	4,4	2,18	0,48	2,2	4,72	3,72	—	—	—
n -Octan	4,5	2,18	0,47	2,2	5,60	4,94	—	—	—
n -Dekan	4,6	2,05	0,47	2,1	—	—	—	—	—
2,2,4-Trimethylpentan	5,0	1,63	0,53	1,53	—	—	—	—	—
Cyclohexan	7,1	0,73	0,71	0,85	4,07	6,28	4,2	0,71	0,79
Dioxan	5,5	0,58	0,58	0,65	—	—	6,3	0,82	0,92
Benzol	5,8	0,30	0,53	0,40	6,48	7,70	5,9	0,39	0,39
<i>p</i> -Xylol	6,9	0,29	0,65	0,50	—	6,60	5,3	0,30	0,39
<i>p</i> -Dichlorbenzol	9,0	—	0,81	0,52	—	(7,2)	5,2	0,26	0,39

Tab. 1. Prüfung der Modelle B und C an Hand anderer Moleküldaten. Erläuterungen im Text.

Spalte 1 zeigt die aus dem Modell B ermittelten Parameterwerte n_M^2 , Spalte 2 die daraus folgenden Werte für das Achsenverhältnis a_1/a_2 . Dieses ist aus den Entpolarisierungsfaktoren P_i berechnet, die im Fall der Rotationssymmetrie bei bekannter MK aus (1) und (2) folgen, wenn man ε_i durch s und n_M^2 ausdrückt. Für die in (11) eingeführten x_i gilt jetzt $x_1 = -2x_2$, und diese Größe ist nach (8) proportional zu \sqrt{MK} . In den Spalten 3 und 4 sind die Ergebnisse der Auswertung für Modell C zusammengestellt, in Spalte 3 die Parameterwerte s , in Spalte 4 die zugehörigen Achsenverhältnisse. Die folgenden 5 Spalten enthalten die aus Moleküldaten errechneten Werte, wobei die n_M^2 nach Gl. (2) aus den Molekülvolumina, wie sie aus Viskositätsmessungen (η), VAN DER WAALSchen Konstanten (b) und Bindungsradien (r) folgen, gewonnen wurden. Die Achsenverhältnisse a_1/a_2 und a_1/a_3 wurden aus Bindungsradien berechnet und zeigen, wie weit die betrachteten Moleküle von der angenommenen Rotationsymmetrie abweichen. Nicht aufgenommen in diese beiden Spalten sind die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, weil über ihre Form in der Flüssigkeit zu wenig bekannt ist.

Die angegebenen Zahlen zeigen, daß es gerechtfertigt ist, an Stelle des allgemeineren zweiparametrischen Modells nur die beiden Modelle B und C zu verwenden. Man hätte nämlich daran denken können, das Molekül durch ein Modell E zu beschreiben (Abb. 1). Aus den einzelnen Wertepaaren für n_M^2 und s , die mit den Meßdaten verträglich sind, also auf der Kurve von Abb. 1 liegen, könnte

man die Achsenverhältnisse und das Molekülvolumen berechnen und untersuchen, ob es einen Kurvenpunkt gibt, an dem beide mit anderweitig bekannten Moleküldaten übereinstimmen. Wir sehen jedoch, daß es in keinem Fall möglich ist, durch eine besonders geeignete $n_M^2 - s$ -Kombination ein gut passendes Modellmolekül zu finden. Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ändert sich die Molekülform beim Übergang von B nach C längs der Kurve in Abb. 1 praktisch gar nicht. Bei Schwefelkohlenstoff und Benzol führt Modell B zu brauchbaren Werten für n_M^2 und Modell C für die Achsenverhältnisse, so daß bei einem „mittleren“ Modell E beide Zahlen größere Abweichungen zeigen würden. Bei Cyclohexan liefert Modell B einen gut übereinstimmenden Wert für das Achsenverhältnis, obwohl n_M^2 zu groß herauskommt. Beim Dioxan versagt sowohl Modell B als auch C, ein mittleres Modell jedoch existiert auch nicht, der wahre Wert für a_1/a_2 liegt nicht zwischen den zu B und C gehörigen Werten. Für *p*-Xylol erhält man aus Modell B einen richtigen n_M^2 -Wert, jedoch ein zu kleines Achsenverhältnis a_1/a_2 . Die Werte für *p*-Dichlorbenzol können in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, da sich diese Substanz in der reinen Flüssigkeit nicht normal verhält.

Wir ziehen die Folgerung, daß Modell E keine bessere Beschreibung der Moleküleigenschaften zu geben vermag als die beiden Modelle B und C. Dies Ergebnis stützt die in Abschn. 3 angestellten Überlegungen, denen zufolge den beiden Modellen zwei ganz verschiedene Vorstellungen über die Raum-

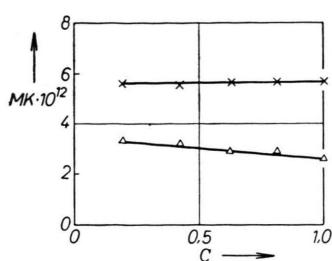


Abb. 2. Xylol in Hexan.

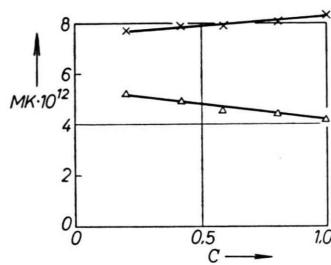


Abb. 4. CS₂ in Benzol.

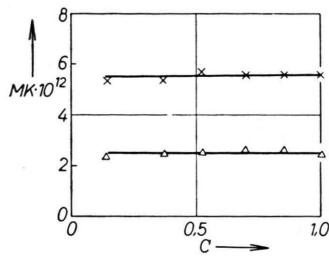


Abb. 3. Xylol in Benzol.

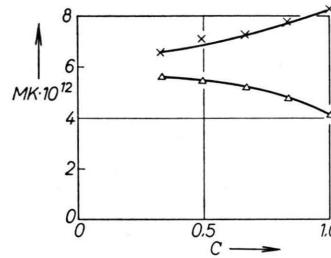


Abb. 5. CS₂ in Heptan.

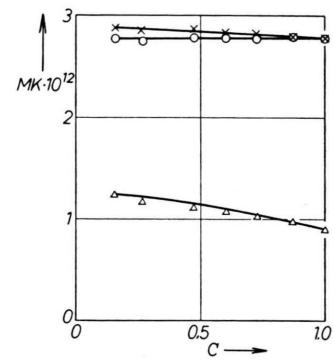


Abb. 6. Benzol in Heptan nach BRIEGLB; Auswertung nach dem isotropen LORENTZ-Feld (Δ), nach Modell B (×), nach Modell C (○).

Abb. 2—6. Konzentrationsabhängigkeit der MK bei unpolaren Lösungen. c Molenbruch der gelösten Flüssigkeit.

erfüllung durch die Moleküle zugrunde liegen, so daß es physikalisch nicht sinnvoll erscheint, sie als zwei Grenzfälle ein und desselben Modells zu betrachten.

5. Mischungen unpolärer Flüssigkeiten

Zur weiteren Prüfung der vorgetragenen Modelle ziehen wir die Ergebnisse für vier von uns durchgeführte Meßreihen an Mischungen unpolärer Flüssigkeiten heran, ferner für eine weitere Meßreihe von BRIEGLB⁷. Abb. 2 bis 6 zeigen den daraus gewonnenen Verlauf der MK in Abhängigkeit von der Konzentration. Bis auf das System CS₂—Heptan ergibt die Auswertung nach unseren Modellen praktisch Konstanz der MK über den ganzen Konzentrationsbereich. Auch bei Schwefelkohlenstoff in Heptan wird die Abweichung viel geringer als bei einer Auswertung nach der alten Theorie: Während die MK dort mit zunehmender Verdünnung um 40% ansteigt, fällt sie bei uns um nur 20% ab. In Benzol verhält sich Schwefelkohlenstoff normal, so daß sich das Verhalten in Heptan ohne weitere Untersuchungen nicht deuten läßt. Beim Benzol und Xylol jedoch

können wir den Schluß ziehen, daß die bisher angenommene MK-Abhängigkeit ausschließlich auf den nicht richtigen Feldansatz zurückzuführen ist.

Einen besonders interessanten Beleg für unsere Auffassung bietet das System Xylol—Benzol. Nach einer Bemerkung von KLAGES² wird bei einer Extrapolation der MK auf unendliche Verdünnung nach dem bisherigen Feldansatz nicht auf $n^2 = 1$, sondern auf das n^2 des Lösungsmittels extrapoliert, wodurch man infolge des für $n^2 > 1$ immer zu großen Feldfaktoren der alten Theorie immer zu kleine MK berechnete. Im System Xylol—Benzol haben wir nun den Fall, daß beide Partner fast denselben Brechungsindex besitzen, dieser sich also über den ganzen Konzentrationsbereich praktisch nicht ändert. Tatsächlich sehen wir, daß auch die nach dem LORENTZ-Feld berechnete MK in diesem Fall konzentrationsunabhängig wird, ein Ergebnis, das die oben zitierte Bemerkung bestätigt.

Als Beispiel für eine in reiner Flüssigkeit sich nicht normal verhaltende Substanz seien noch zwei Messungen an *p*-Dichlorbenzol in Benzol bei starker Verdünnung angeführt. Die für 3% und 6% errechnete MK wurde auf unendliche Verdünnung extrapoliert und der Wert n_M^2 bestimmt, der zu einer

⁷ G. BRIEGLB, Z. phys. Chem. (B) 14, 97 [1931].

Übereinstimmung dieser MK mit der bekannten im Gaszustand führt. Es ergab sich ein Wert von 5,7, der wesentlich besser zu dem aus Bindungsradien berechneten n_M^2 von 5,2 paßt als der aus der KERR-Konstanten der reinen Flüssigkeit berechnete Wert von 9. Die bei 70 °C gemessene reine Flüssigkeit befindet sich nahe an ihrem Schmelzpunkt, so daß wir vermuten dürfen, daß ihr anomaler KERR-Effekt auf Assoziationen zurückzuführen ist, die bei steigender Verdünnung aufgelöst werden.

6. Zur Anwendbarkeit der betrachteten Modelle

Wir untersuchten ausschließlich Substanzen, deren Gas-MK bereits bekannt war. Durch Gleichsetzen von Gas- und Flüssigkeitswerten der MK konnten wir die Strukturdaten berechnen und so durch Vergleich mit anderen Molekülgrößen einen Anhaltspunkt zur Beurteilung unserer Modelle gewinnen.

Stellen wir nun die Frage, ob wir andererseits bei Substanzen, deren Gas-MK nicht bekannt ist, aus einer Flüssigkeitsmessung des KERR-Effekts allein Aufschluß über die molekulare Anisotropie gewinnen können. Grundsätzlich bieten sich keine Schwierigkeiten: Entweder berechnen wir aus einem Wert für das Molekülvolumen ein n_M^2 , das wir in die Gleichungen des Modells B einsetzen. Oder wir errechnen aus Werten für die Achsenverhältnisse die Entpolarisierungsfaktoren für Modell C. Die so gewonnene MK jedoch kann keinen Anspruch auf hinlängliche Zuverlässigkeit erheben. Durch Variation der zugrunde gelegten Werte von n_M^2 bzw. a_1/a_2 erkennt man nämlich, daß bei einer Unsicherheit von 10% in diesen Größen die MK auf bestenfalls 30% genau zu berechnen ist. [Die nach Gl. (8) berechnete MK liegt zwischen 50 und 80% unter den wahren Werten.]

Umgekehrt sind natürlich die bei bekannter Gas-MK aus einer zusätzlichen Flüssigkeitsmessung berechneten P_i bzw. n_M^2 sehr genau. Übersteigt die Abweichung dieser Werte von den aus Atomdaten berechneten Größen die Fehlergrenze beider Zahlen beträchtlich, so kann man den Schluß ziehen, daß irgendwelche Annahmen des verwendeten Modells nicht zutreffen. Die Untersuchung von Stoffen, für die Gasmessungen vorliegen, eröffnet also die Möglichkeit, das Verhalten von Molekülen in der Flüs-

sigkeit zu studieren, wobei vor allem an Formänderungen flexibler Moleküle beim Übergang vom Gas in den Flüssigkeitszustand und an Assoziationen gedacht ist. Fragen dieser Art waren bisher noch nicht sinnvoll zu behandeln, weil man nicht wissen konnte, welcher Anteil der Abweichungen auf dem nicht richtigen Feldansatz beruht. Die Auswertung nach den neuen Feldansätzen gestattet eine Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der MK auch ohne Kenntnis des exakten Absolutwertes. So erhalten wir z. B. für das System Benzol – Heptan nach Modell B eine MK von $2 \cdot 10^{-12} \pm 5\%$ bei allen Konzentrationen, wenn wir ein $n_M^2 = 8$ annehmen. Die Konzentrationsunabhängigkeit bleibt also unabhängig vom verwendeten n_M^2 gewahrt.

Im Licht dieser Betrachtungen können wir nun sagen, daß die modellmäßige Fixierung, wie sie durch den Ansatz (9) vorgenommen wird, eine nur unbedeutende Einschränkung der möglichen Formen unseres Modellmoleküls darstellt. Wir hatten angenommen, daß der Übergang von reiner Form- zu reiner Strukturanzisotropie durch nur eine Zahl s zu beschreiben ist, wodurch eine eindeutig festgelegte Folge von Zwischenzuständen gegeben war. In einem allgemeineren Ansatz müßte man drei verschiedene s_i -Werte an Stelle des einen Parameters s einführen, die durch die Bedingung

$$\sum_i s_i (3 P_{0i} - 1) = 0$$

verknüpft sind. Die Strukturanzisotropie wäre also durch zwei Parameter zu beschreiben, die getrennt voneinander die Werte zwischen 0 und 1 durchlaufen können. Die Folge der zugehörigen Zwischenzustände wird eine andere als bei dem speziellen Ansatz $s_i = s$; anschaulich gesprochen: zunächst verändern wir die eine Achse des Ellipsoids stärker, später die andere. Eine zahlenmäßige Untersuchung jedoch hat ergeben, daß die Willkür in der Wahl eines speziellen Überganges für die Anwendung unseres Modells zu keinen nennenswerten Konsequenzen führt. Die anders als durch die Bedingung $s_i = s$ festgelegten Übergänge führen nämlich auf Werte für die Achsenverhältnisse des Moleküls, die in einem Bereich von nur wenigen Prozent liegen. Eine Darstellung der Strukturanzisotropie mit zwei Parametern beschreibt also Feinheiten des molekularen Aufbaus, die innerhalb der Unsicherheit liegen, mit denen praktisch die Achsenverhältnisse behaftet sind. In dem für uns wichtigsten – weil allein einfach auszuwertenden – Fall der Rotationssymmetrie

⁸ D. A. A. S. NARAYANA RAO, Trans. Faraday Soc. 54, 954 [1958].

werden die s_i sowieso alle gleich, das einfache Modell C fällt mit dem allgemeineren zusammen. Unser Ansatz (9) ist damit gerechtfertigt.

Es erscheint also nicht lohnend, wie es z. B. NARAYANA RAO⁸ für polare Moleküle tat, ein elektrostatisches Modell zu prüfen, indem man neben den α_i die drei Achsenverhältnisse des Moleküls getrennt vorgibt und die daraus berechnete KERR-Konstante der Flüssigkeit mit der gemessenen vergleicht. Man erhält einen zusätzlichen Parameter, ohne die Genauigkeit der errechneten KERR-Konstante verbessern zu können.

7. Meßwerte

Tab. 2 zeigt die den Abb. 2 – 5 zugrunde liegenden Meßwerte von KERR-Konstante K , Dichte ϱ und Brechungsindex n . Die Dichten wurden mit einer MOHRSchen Waage, die Brechungsindizes mit einem ABBÉ-Refraktometer bestimmt. Die Messung der KERR-Konstanten geschah mit einer neu entwickelten Impulsanlage, über die an anderer Stelle berichtet wird. Sämtliche Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt.

Besonderer Dank sei an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung bei der Beschaffung der Meßapparaturen ausgesprochen.

	c	$K \cdot 10^{12}$	ϱ	n
CS ₂ in Benzol	0	1,48	0,879	1,501
	0,206	3,05	0,931	1,515
	0,420	4,91	0,995	1,534
	0,583	6,53	1,056	1,554
	0,800	8,90	1,152	1,587
	1	12,10	1,263	1,628
CS ₂ in Heptan	0	0,30	0,684	1,388
	0,328	2,17	0,775	1,417
	0,493	3,55	0,843	1,440
	0,666	5,52	0,938	1,483
	0,835	8,17	1,066	1,538
	1	12,10	1,263	1,628
<i>p</i> -Xylol in Hexan	0	0,26	0,660	1,375
	0,183	0,84	0,697	1,400
	0,417	1,47	0,744	1,421
	0,628	2,07	0,786	1,447
	0,810	2,59	0,823	1,470
	1	2,95	0,861	1,496
<i>p</i> -Xylol in Benzol	0	1,48	0,879	1,501
	0,145	1,76	0,876	1,500
	0,363	2,11	0,873	1,499
	0,524	2,36	0,870	1,499
	0,700	2,61	0,867	1,498
	0,853	2,81	0,864	1,497
<i>p</i> -Dichlorbenzol in Benzol	1	2,95	0,861	1,496
	0	1,48	0,879	1,501
	0,0311	1,58	0,893	1,501
	0,0628	1,80	0,910	1,502

Tab. 2. Mischungen von Flüssigkeiten, Meßdaten.
c Molenbruch des gelösten Stoffes.

Zur Chemie bei Kernprozessen

II. Anwendung der Uranspaltung zur Synthese trägerfreien Ruthenocens-(¹⁰³Ru)

Von F. BAUMGÄRTNER und P. REICHOLD

Aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **16 a**, 374–379 [1961]; eingegangen am 5. Dezember 1960)

The possibility of recoil-labelling with high energy fission fragments has been investigated. We have found that in a mixture of ferrocene with an uranium compound the fission of uranium produces ruthenocene and iodine ferrocene. By this method carrier-free ¹⁰³Ru(C₅H₅)₂ has been produced. The relative yield of ruthenocen-(¹⁰³Ru) has been measured with different ratios of uranium to ferrocene, ranging from 0.013 to 0.325. At a ratio of 0.013 about 60% of the total 103-ruthenium are bound in form of ruthenocene. The yield decreases to 45% at a ratio of 0.325. In order to explain these high yields we have to suggest that the labelling is performed not only by the primary fission ruthenium-103, but especially by secondary ruthenium-103 formed by β -decay.

Wasserstoff-Markierungen mit Tritium durch die Kernreaktion $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ sind von ROWLAND, WOLFGANG und Mitarbeitern eingehend untersucht wor-

den¹. Man vermischt dazu nur die zu markierende Verbindung mit einem Lithiumsalz und bestraht mit Neutronen. Es entstehen dann durch die ge-

¹ R. WOLFGANG, F. S. ROWLAND u. C. N. TURTON, Science **121**, 715 [1955]. — F. S. ROWLAND, C. N. TURTON u. R. WOLFGANG, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2354 [1956]. — F. S. ROWLAND u. R. WOLFGANG, Nucleonics **14**, No. 8, 58 [1956]. — R. WOLFGANG, J. EIGNER u. F. S. ROWLAND, J. Phys. Chem. **60**, 1137 [1956]. — W. J. HOFF JR. u. F. S. ROWLAND, J. Amer.

Chem. Soc. **79**, 4867 [1957]. J. K. LEE, B. MUSGRAVE, F. S. ROWLAND, Canad. J. Chem. **38**, 1756 [1960]. — F. S. ROWLAND, J. K. LEE, B. MUSGRAVE u. R. M. WHITE, Symp. Chem. Eff. Nucl. Transf. CENT 43, Prag 1960. — M. HENCHMAN, D. URCH u. R. WOLFGANG, Symp. Chem. Eff. Nucl. Transf. CENT/50, Prag 1960.