

The Center for Research Libraries scans to provide digital delivery of its holdings. In some cases problems with the quality of the original document or microfilm reproduction may result in a lower quality scan, but it will be legible. In some cases pages may be damaged or missing. Files include OCR (machine searchable text) when the quality of the scan and the language or format of the text allows.

If preferred, you may request a loan by contacting Center for Research Libraries through your Interlibrary Loan Office.

Rights and usage

Materials digitized by the Center for Research Libraries are intended for the personal educational and research use of students, scholars, and other researchers of the CRL member community. Copyrighted images and texts are not to be reproduced, displayed, distributed, broadcast, or downloaded for other purposes without the expressed, written permission of the copyright owner.

Center for Research Libraries
Scan Date: December 26, 2012
Identifier: d-h-000330



Center *for* Research Libraries
.....
GLOBAL RESOURCES NETWORK

P-00378460



H
A
N
S
E
N
=
D
A
V
I
D
/
E

Über die elektrische Doppelbrechung der Gase

Von der

Großherzoglich Technischen Hochschule „Fridericiana“
zu Karlsruhe

genehmigte

Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs

vorgelegt

von

David E. Hansen

aus Auckland in Neuseeland.

Referent: Prof. Dr. F. Haber.

Korreferent: Geheimrat Prof. Dr. H. Bunte.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1911.

Berlin 1912.

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)

Linienstraße 158.

Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war zunächst die Auffindung der bisher noch nicht bekannten elektrischen Doppelbrechung in Gasen. Seit J. Kerr¹⁾ gefunden hat, daß Flüssigkeiten im elektrischen Felde doppelbrechend werden, haben sich zahlreiche Physiker mit diesem Gegenstand beschäftigt²⁾. Es sind wohl sicher mit mehr oder minder feinen apparativen Hilfsmitteln Versuche gemacht worden, die gleiche Erscheinung auch in Gasen nachzuweisen, doch ist über die Erfolge in dieser Richtung nichts bekannt geworden. Die Ursache liegt offenbar in der außerordentlichen Kleinheit der Effekte; denn die größten bis jetzt gemessenen sind 200mal, die kleinsten 10000mal so klein als der an sich schon nicht große Effekt in Schwefelkohlenstoff.

Abgesehen von dem Interesse, welches die Auffindung eines neuen Effektes an sich bietet, waren es einige prinzipielle Fragen, deren Aufklärung damit angestrebt wurde. Es war nämlich bisher immer noch zweifelhaft, ob Doppelbrechung in Gasen überhaupt möglich ist. Wenn das Kerr-Phänomen etwa dadurch zustande käme, daß die Moleküle sich dabei in bestimmter Weise zu Reihen anordnen, wie von Havelock³⁾ angenommen wird, so wäre die elektrische Doppelbrechung eine dem flüssigen Zustand eigentümliche Erscheinung und in Gasen nicht zu erwarten; denn ein solcher Vorgang setzt eine gegenseitige Wirkung der Moleküle aufeinander voraus, die bei den großen Entfernungen derselben in Gasen kaum mehr vorhanden wäre. Wenn aber die elektrische Doppelbrechung eine Erscheinung ist, welche durch eine wie immer geartete vom

¹⁾ J. Kerr, Phil. Mag. (4) 50, S. 337 (1875).

²⁾ Siehe W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik S. 325 ff., (1908).

³⁾ Havelock, Proc. Roy. Soc. A. 77, S. 170 (1906); 80, S. 28 (1908).

elektrischen Felde auf das einzelne Molekül ausgeübte Wirkung hervorgebracht wird, dann muß sie eine charakteristische Moleküleigenschaft sein, welche, wie z. B. die Drehung der Polarisationssebene, den Stoff durch alle Zustände begleitet, wofern nur das Molekül das gleiche geblieben ist.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist nicht nur für die Aufklärung des Mechanismus der elektrischen Doppelbrechung von Belang, sondern sie gestattet auch ein Urteil darüber, welcher Art der in letzter Zeit studierte Zusammenhang zwischen elektrooptischem Verhalten und chemischer Konstitution⁴⁾ der Stoffe sein kann. Im ersten Falle wäre der Zusammenhang nur ein sehr indirekter und daher komplizierter, während er im zweiten Fall ein ganz unmittelbarer sein muß, der wohl auch dazu geeignet sein kann, zu einer genaueren Ergründung des Baues der Moleküle Anhaltspunkte zu liefern.

Für den Fall, daß durch die Auffindung einer elektrischen Doppelbrechung bei gasförmigen Stoffen die erörterte Frage im Sinne der zweiten Auffassung beantwortet würde, war weiterhin beabsichtigt, die Größe dieses Effektes als Funktion vom Druck und eventuell auch der Temperatur an verschiedenen Stoffen zu messen und sie insbesondere mit der elektrischen Doppelbrechung derselben Stoffe im flüssigen und im gelösten Zustande zu vergleichen. Wenn nach den Erfahrungen an flüssigen Stoffen auch nicht zu erwarten war, daß die „molekulare“ elektrische Doppelbrechung eine konstante, vom Aggregatzustand unabhängige Größe sein würde, so war es doch sehr interessant, zu erfahren, ob diese für den gasförmigen Zustand konstant sein und ob sie in der Größenordnung mit der des flüssigen Zustandes übereinstimmen würde. Die molekulare elektrische Doppelbrechung eines Stoffes im Gaszustand wäre dann die für ihn charakteristischere Größe, da sie von allen Komplikationen des flüssigen Zustandes frei und innerhalb gewisser Grenzen von der räumlichen Verteilung des Stoffes unabhängig wäre. Sehr interessant schien es ferner auch, zu

⁴⁾ R. Leiser, Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen. Abh. d. d. Buns.-Ges., Nr. 4 (1910). — A. Lippmann, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten und ihre Beziehung zu chemischer Zusammensetzung und Konstitution. Zeitschr. f. Elektrochem. 17, S. 15.

ermitteln, ob ein Unterschied zwischen dem Verhalten des Stoffes in verdünnter Lösung und in Gasform besteht, ob sich also ein Einfluß des Lösungsmittels geltend macht, und welcher Zusammenhang zwischen diesem etwa vorhandenen Einfluß und der Natur des Lösungsmittels besteht.

Prinzip der Messung.

Die elektrische Doppelbrechung besteht bekanntlich in einer äußerst geringen Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des parallel und normal zu den elektrischen Kraftlinien schwingenden Lichtes in dem betrachteten Medium. Die Feststellung des Gangunterschiedes, den zwei solche Strahlen erlangen, wenn sie gemeinsam eine Strecke senkrecht zur Richtung der Kraftlinien durchlaufen haben, bietet ein bequemes Mittel zu ihrer Beobachtung und Messung. Das Prinzip der Bestimmung des Gangunterschiedes zwischen dem ordentlichen und außerordentlichen Strahl, wie man das senkrecht und parallel zur Kraftlinienrichtung schwingende Licht auch nennen kann, ist folgendes:

Zwei ebene, lange, schmale Metallplatten von der Länge l sind parallel zueinander im Abstand d in einer an beiden Enden durch planparallele Glasplatten verschlossenen Glasröhre isoliert befestigt. In die Röhre wird die zu untersuchende Flüssigkeit eingefüllt und die Platten auf die Potentialdifferenz v geladen. Sendet man durch das homogene elektrische Feld zwischen den beiden Platten einen polarisierten Lichtstrahl hindurch, dessen Schwingungsebene einen Winkel von 45° mit der Ebene der Platten bildet, der also sowohl eine parallel als auch eine normal zu den Kraftlinien schwingende Komponente enthält, so tritt dasselbe infolge des gegenseitigen Gangunterschiedes der beiden Komponenten elliptisch polarisiert aus, und zwar mit der einen Achse normal zur ursprünglichen Schwingungsrichtung, genau wie nach Passieren einer dünnen Kristallplatte, deren eine Hauptrichtung mit der Kraftlinienrichtung zusammenfällt. Betrachtet man das austretende Licht durch ein Nicol'sches Prisma, dessen Schwingungsebene normal zu der ursprüng-

lichen steht, so erblickt man nicht völlige Dunkelheit, wie es sein müßte, wenn das Licht unverändert die Flüssigkeit passiert hätte, und erkennt so das Vorhandensein eines Gangunterschiedes. Dieser kann in bekannter Weise mittels eines Babinet-schen oder Soleilschen Kompensators gemessen werden. Derartige Messungen haben das sogenannte Kerrsche Gesetz ergeben, welches besagt, daß der erzielte Gangunterschied, ausgedrückt in Wellenlängen desselben Lichtes proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz, umgekehrt proportional dem Quadrat der Distanz der Platten und proportional deren Länge ist. Also

$$\Delta = B \frac{v^2 l}{d^2}$$

(Δ = Zahl der Wellenlängen, um welche die parallele Komponente hinter der normalen zurückbleibt. l = Länge der Platten in Zentimetern, d = Distanz der Platten in Zentimetern, v = Potentialdifferenz in elektrostatischen Einheiten, B = Konstante der Substanz.)

Für manche Substanzen ist Δ positiv, für manche negativ. Dementsprechend lautet auch das Vorzeichen der sogenannten Kerrschen Konstante B . Da der Ausdruck $\frac{v^2}{d^2}$ die elektrische Feldstärke darstellt, so ist der Gangunterschied demnach dem Quadrat der Feldstärke proportional. Damit steht auch in Einklang, daß der optische Effekt vom Vorzeichen des Feldes unabhängig ist, was schon aus Symmetriegründen notwendig ist. Die Konstante B von Schwefelkohlenstoff hat nach neueren, von O. D. Tauern⁵⁾ ausgeführten Messungen für Licht von der Wellenlänge $546 \mu\mu$ den Wert von etwa $3,68 \cdot 10^{-7}$. Um sich eine Vorstellung von der Größenordnung des Gangunterschiedes zu machen, nehme man eine Plattenlänge von 20 cm, eine Distanz von 0,2 cm und eine Potentialdifferenz von 73,5 elektrostatischen Einheiten = 22 000 Volt = etwa 7 mm Schlagweite zwischen Kugeln von 1 cm Durchmesser an. Der Gangunterschied wäre dann gerade eine Wellenlänge. Mit so großen Gangunterschieden hat man es jedoch praktisch nie zu tun, die gewöhnlich vorkommenden sind 10- oder 100mal kleiner.

⁵⁾ O. D. Tauern, Dissertation Freiburg 1909.

Wenn es sich bloß um eine Vergleichung der Kerrschen Konstanten verschiedener Substanzen handelt, welche ja genügt, sobald der absolute Wert der Konstanten einer einzigen Substanz bekannt ist, so wendet man zweckmäßig eine von Des Coudres für Flüssigkeiten angegebene Methode an, die natürlich ebensogut zur Untersuchung von Gasen dienen kann. Das Wesentliche dieser Methode ist, daß die Phasenverschiebung, die das Licht nach dem Passieren der mit der Flüssigkeit gefüllten Zelle erhält, durch eine in denselben Lichtweg geschaltete und mit derselben Spannungsquelle verbundene zweite Zelle kompensiert wird. Die erste Zelle wird mit der zu messenden Flüssigkeit oder mit einer als Messungsnormale dienenden Vergleichssubstanz gefüllt und soll Meßzelle genannt werden. Ihre Plattenebene bildet mit den Hauptrichtungen der Nicols einen Winkel von 45° . Die zweite Zelle hat ein zu dem der ersten meist senkrecht stehendes Plattenpaar, dessen Abstand variiert und gemessen werden kann. Sie wird mit einer beliebigen Flüssigkeit gefüllt, deren Konstante nicht bekannt, doch gut definiert sein muß, und wird im folgenden als Kompensatorzelle oder kurz als Kompensator bezeichnet werden. Schaltet man beide Zellen an ein und dieselbe Elektrizitätsquelle von konstanter Potentialdifferenz an, so ist die Feldstärke in der Meßzelle konstant, während sie im Kompensator von der Plattendistanz abhängt und so eingestellt werden kann, daß der im Kompensator erzielte Gangunterschied gleich dem in der Meßzelle ist, und sich daher beide infolge ihres entgegengesetzten Vorzeichens aufheben. Die Aufhebung kann an der maximalen Verdunkelung des Gesichtsfeldes oder besser mittels eines Halbschattensystems erkannt werden. Hat man die Meßzelle einmal mit der Normalsubstanz, ein anderes Mal mit der Substanz, deren Konstante gemessen werden soll, gefüllt, und seien die Plattendistanzen am Kompensator, für welche Aufhebung der Phasenverschiebung eintritt, d_0 bzw. d , so ist die gesuchte Konstante B aus der bekannten Konstante B_0 der Normalsubstanz aus dem Kerrschen Gesetz leicht berechenbar. Dieses ergibt:

$$\frac{B}{B_0} = \frac{d_0^2}{d^2}.$$

Der Hauptvorteil dieser Methode, die jedoch nur eine Vergleichung erlaubt, also voraussetzt, daß die Konstante wenigstens einer Flüssigkeit bereits auf anderem Wege ermittelt worden ist, besteht darin, daß die einzigen Größen, welche gemessen werden müssen, die Plattendistanzen des Kompensators sind. Die Spannung braucht dabei nicht nur nicht bekannt, sondern auch nicht konstant zu sein; ja, es können sogar die schnellsten elektrischen Schwingungen zur Erzeugung des Feldes verwendet werden, wodurch es möglich geworden ist, auch Flüssigkeiten mit sehr schlechtem Isolationsvermögen einer Messung zu unterwerfen.

Versuchsanordnung.

Die vorliegenden Versuche sind mit derselben Apparatur ausgeführt worden, die Herr Leiser zu seinen Messungen benützt hat. Es sei deshalb auf die ausführliche Beschreibung derselben in der schon zitierten Abhandlung verwiesen. Als neu kam hinzu eine eigens zur Untersuchung der Gase konstruierte sehr lange Zelle, deren Herstellung weiter unten beschrieben ist. Als Lichtquelle diente statt des Nernststiftes eine Bogenlampe mit sehr konstantem Brennpunkt, wie sie von Carl Zeiss in Jena für mikrophotographische Zwecke geliefert wird, wodurch die Empfindlichkeit der Beobachtung noch gesteigert worden ist.

Der optische Teil der Anordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Linse L_1 entwirft ein Bild des Kraters der Bogenlampe auf die kleine rechteckige Blende B_1 , die nur wenige Zehntelmillimeter Seitenlänge hat. Von dieser entwirft die Linse L_2 ein stark vergrößertes Bild in der Ebene von H . Die aus L_1 nahezu parallel austretenden Lichtstrahlen durchsetzen der Reihe nach den Polarisator P , die Meßzelle M^6 , die Kompensatorzelle C , das Halbschattensystem H , den Analysator A und werden sodann durch die zugleich als Lupe zur Beob-

⁶⁾ In der Fig. 1 ist nur eine kurze, zur Untersuchung von Flüssigkeiten dienende Meßzelle abgebildet.

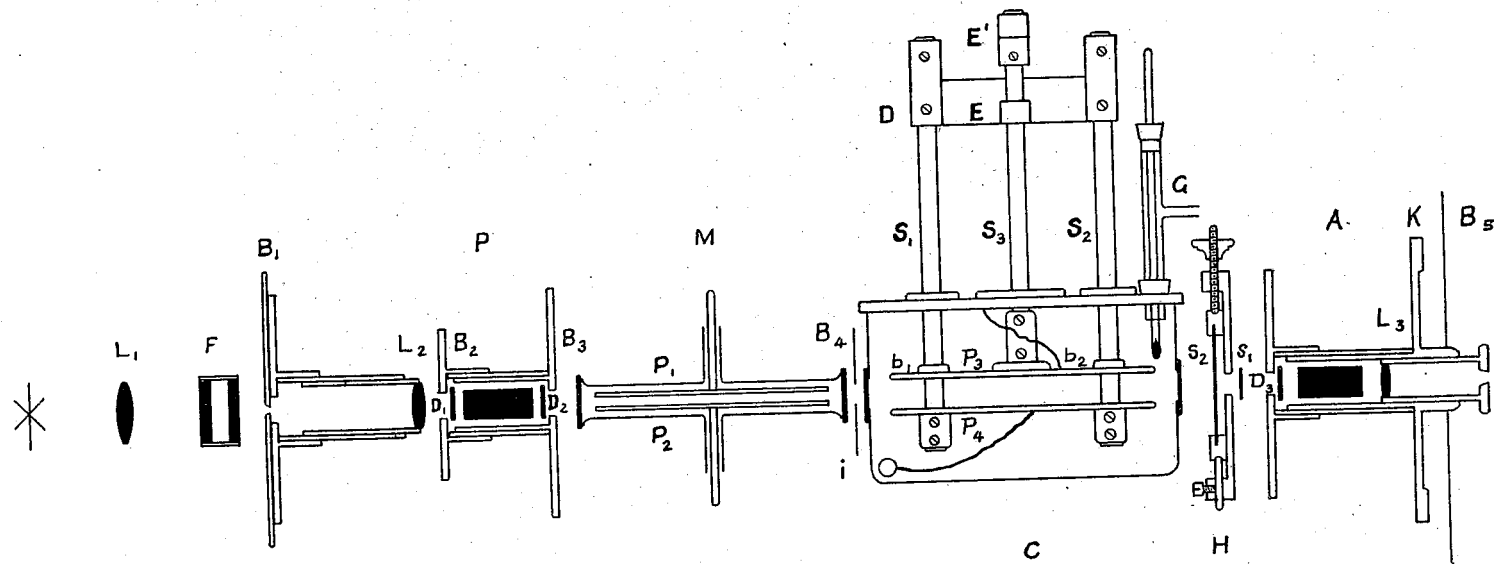


Fig. 1.
Optische Anordnung.

achtung des Halbschattensystems dienende Linse L_2 in der Pupille des Auges vereinigt. Die Blenden B_1 und B_2 dienen dazu, den Querschnitt des Strahlenbündels so zu begrenzen, daß es zwischen den Platten P_1 , P_2 , P_3 und P_4 der Meßzelle und des Kompensators hindurchgeht, ohne dieselben zu streifen. Dies ist deshalb notwendig, weil das von den Metallflächen reflektierte Licht große Störungen verursacht, wenn es gleichzeitig ins Auge gelangt. D_1 , D_2 und D_3 sind spannungsfreie Deckgläser zum Schutze der Nicols⁷⁾ gegen die Laboratoriumsluft. Die Haupttrichtungen der Nicols bilden mit der Horizontalen einen Winkel von 45° ; die Platten des Kompensators stehen horizontal, und die Platten der Meßzelle können, je nachdem die zu messende Flüssigkeit eine positive oder negative Konstante hat, vertikal oder horizontal gestellt werden. F ist ein rotes Lichtfilter, bestehend aus einer Lösung von Kristallponceaux, welches nur dann zur Anwendung kam, wenn die Dispersion der elektrischen Doppelbrechung bei den zu vergleichenden Substanzen etwas verschieden war. Einen für die Empfindlichkeit der Anordnung wesentlichen Bestandteil bildete das von Leiser⁸⁾ angegebene Halbschattensystem, welches zur genauen Erkennung der vollständigen Kompensation des Gangunterschiedes diente. Es besteht aus zwei Glasstreifen von der Dicke eines Mikroskopdeckglases, welche vollkommen frei von inneren Spannungen sind, und von denen jedes durch Anziehen einer Schraube gedehnt und dadurch schwach doppelbrechend gemacht werden kann. Der eine Streifen liegt horizontal und deckt das ganze Gesichtsfeld. Der andere Streifen steht senkrecht zum ersten und bedeckt nur die eine Hälfte des Gesichtsfeldes. Durch passende Dehnung beider Streifen kann man es dahin bringen, daß in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche, aber entgegengesetzte, kleine Gangunterschiede von etwa $1-3 \cdot 10^{-3} \lambda$ auftreten. Für gewöhnlich erscheinen die beiden Teile des Gesichtsfeldes dann gleichhell. Der geringste hinzutretende Gangunterschied bewirkt jedoch, daß die eine Hälfte heller, die andere dunkler wird. Das Vor-

⁷⁾ Es waren Glansche Polarisationsprismen. Der Kürze halber mögen sie jedoch immer als Nicols bezeichnet werden.

⁸⁾ R. Leiser, a. a. O., S. 14.

zeichen der Doppelbrechung kann man daran erkennen, ob die Aufhellung auf der einen oder anderen Seite erfolgt. Um ein möglichst vollständiges Verschwinden der Trennungslinie bei gleicher Helligkeit beider Hälften zu erzielen, ist die Längsseite des einen Streifens normal zur Oberfläche scharfkantig abgeschliffen und poliert. Der kleinste noch beobachtbare Gangunterschied beträgt etwa $2 \cdot 10^{-5} \lambda$.

Der Plattenabstand der Kompensatorzelle (Fig. 2 und C in Fig. 1) war von 0 bis 6 Zentimeter verstellbar und konnte

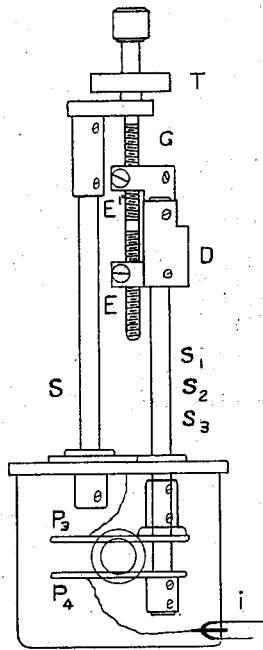


Fig. 2;
Kompensatorzelle.

auf einer Skala und Trommel auf hundertstel Millimeter genau abgelesen werden. Für diese Versuche wurde die Kompensatorzelle wegen der Kleinheit der zu messenden Gangunterschiede statt mit Schwefelkohlenstoff mit Ligroin oder Benzol gefüllt.

Die Gaszelle ist in Fig. 3 im Maßstabe 1:2,4 abgebildet. Die gesamte Länge des Glasrohres betrug 1 m. Der äußere

Durchmesser 2 cm. An den mit Planschliffen P versehenen Enden waren planparallele, spannungsfreie Glasplatten aufgekittet. Zwei seitliche Rohransätze A_1 und A_2 mit Hähnen

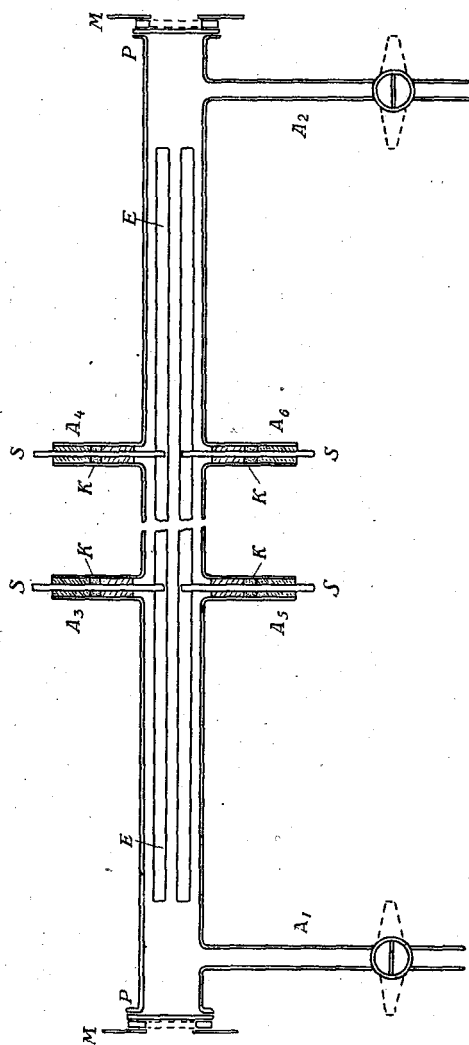


Fig. 3.
Gaszelle.

dienten zur Füllung der Zelle, vier Ansätze A_3 bis A_6 zur Befestigung der Elektroden. Diese geschah in folgender Weise: Die Messingstäbe S, welche zum Halten der Elektroden be-

stimmt waren, wurden vorher durch Umgießen mit einem Zylinder aus einer leichtflüssigen Legierung⁹⁾ bestehend aus

4	Teilen	Wismut,
4	-	Blei,
3	-	Zinn,
1	Teil	Kadmium

umgeben, der eben noch durch die Ansätze der Röhre leicht hindurchging. Nachdem die Stäbe mittels kleiner Korke K in die Ansatzrohre gesteckt, in die Elektrodenplatten E eingeschraubt und diese in der richtigen Lage fixiert waren, wurden die nach unten gekehrten Ansatzrohre der Reihe nach angewärmt, bis das Metall schmolz, und so die Stäbe fixiert. Um die Verschlüsse noch gasdicht zu machen, wurde dann von der anderen Seite Siegelack eingegossen. Da die Zelle mehrere Atmosphären Überdruck aushalten sollte, wurden die am Ende befindlichen Glasplatten unter Zwischenlage von Kautschukringen durch Messingscheiben M angepreßt. Die Messingscheiben waren untereinander durch zwei lange, an den Enden mit Gewinden versehene Messingstäbe (in der Zeichnung weggelassen) so verbunden, daß sie mit Schraubenmuttern festgezogen werden konnten. Da nur mit ganz trockenen und ziemlich indifferenten Gasen gearbeitet wurde, konnten auch die Elektroden aus Messing angefertigt werden. Es waren Messingstäbe von den Dimensionen 92.1,2.0,4 cm mit abgerundeten Kanten. Der Abstand betrug etwa 0,4 cm.

Als Spannungsquelle wurde für die Messungen an Gasen ausschließlich eine mit Motor angetriebene Influenzmaschine benutzt, da die Isolation eine genügende war, und eine möglichst hohe und konstante Spannung für diesen Zweck am günstigsten sein mußte. Mit den Polen der Maschine wurden zwei einander gegenüberstehende Spitzen verbunden. Durch Variieren der Entfernung der Spitzen und der Tourenzahl der Maschine ließ sich leicht jede gewünschte Spannung herstellen. Zur Beurteilung der Spannung diente eine parallel geschaltete Funkenstrecke zwischen Kugeln von etwa 20 mm Durchmesser.

⁹⁾ W. Schmidt, Göttingen Dissertation 1911, S. 22.

Für die Messungen an Flüssigkeiten wurde eine Anordnung zur Erzeugung ungedämpfter Schwingungen benützt, die in Fig. 4 skizziert ist. Ein in Leuchtgas brennender Kohlebogen, der mittels eines Lampenwiderstandes L unter Vorschaltung einer Drosselspule D an eine Gleichstromquelle von 190 Volt geschaltet ist, dient als Erreger für Schwingungen, die in dem aus der Spule P und den Kondensatoren C bestehenden Schwingungskreise erzeugt werden. Die aus einer Lage mit zahlreichen Windungen sehr feinen Drahtes bestehende Spule S

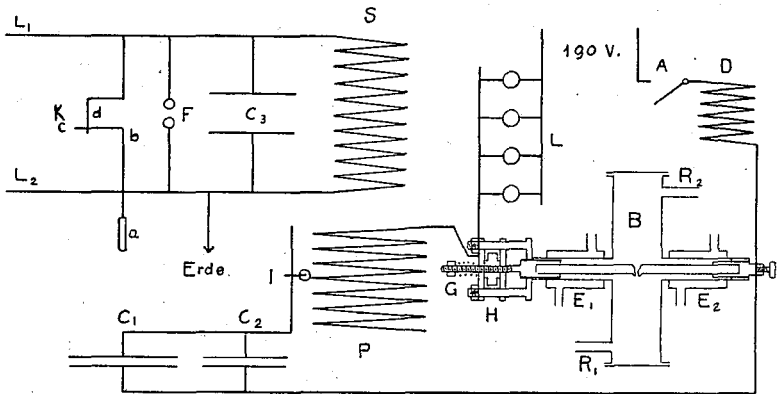


Fig. 4.
Elektrische Anordnung.

bildet zusammen mit den darangeschalteten Zellen und dem veränderlichen Kondensator C_3 einen zweiten Schwingungskreis, der die Schwingungen des ersten Kreises auf hohe Spannungen transformiert. Zur Erzielung einer möglichst hohen Spannung wird der Primärkreis durch Variieren der Windungszahl von P auf Resonanz mit dem Sekundärkreis eingestellt. F ist die Funkenstrecke zur Beurteilung der Spannung und zur Sicherung der Apparate, K ein Schalter, der dann geöffnet wird, wenn das Wechselfeld zwischen den Platten der Zellen erzeugt werden soll. Die Leitungen L_1 und L_2 führen zu den Zellen.

Vorversuche.

Zunächst wurde die Gaszelle in die optische Anordnung zwischen Polarisator und Kompensator eingesetzt, richtig orientiert (die Ebene der Platten senkrecht zu den Platten des Kompensators) und in geeigneter Weise befestigt. Die Platten wurden mit den Polen der Influenzmaschine verbunden und waren für gewöhnlich durch einen Schalter kurzgeschlossen, der nur geöffnet wurde, sobald das Feld zwischen ihnen erzeugt werden sollte. Die Spannung der Maschine wurde so reguliert, daß eben keine Funken in der Zelle überschlugen, wenn der Schalter geöffnet wurde. Das Überschlagen der Funken störte übrigens nicht viel, da eine wesentliche Veränderung des Gases durch einzelne Funken nicht zu erwarten war und auch nicht bemerkt wurde. Die Gaszelle war durch das eine Ansatzrohr einerseits mit einem langen offenen Quecksilbermanometer verbunden, welches sowohl Überdrucke bis 2 Atmosphären als auch Vakuum zu messen gestattete, andererseits mit der Zuleitung zu einer Wasserstrahlluftpumpe, die durch einen Hahn verschließbar war. Die Füllung der Zelle geschah entweder durch längeres Durchleiten des Gases oder durch abwechselndes Evakuieren und Verbinden der Zelle mit dem Behälter, aus dem das Gas bezogen wurde. — Auf diese Weise wurden der Reihe nach verschiedene Gase in die Zelle gebracht und nun beobachtet, ob beim Anschalten des elektrischen Feldes ein auftretender Gangunterschied am Halbschattensystem bemerkbar war. Versuche mit Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Stickoxyd ergaben zunächst ein negatives Resultat. Es konnte dies aber daher kommen, daß diese Stoffe zufällig kleine Kerrsche Konstanten besitzen, und so lag es nahe, solche Stoffe zur Untersuchung zu wählen, von welchen man nach den bisher bekannten Beziehungen zwischen elektrischer Doppelbrechung und chemischer Konstitution besonders große Konstanten erwarten konnte, und die bei Zimmertemperatur gasförmig sind. Dieser Weg hat sich als erfolgreich erwiesen.

Nachdem es gelungen war, bei dem Dampf von Äthylchlorid und anderen Substanzen einen sehr deutlichen Effekt zu erhalten, wurde die Messung desselben in Angriff genommen.

Ausführung der Messungen.

Zum Zwecke der Messung wurde das Gas auf die eben beschriebene Art in die Zelle gefüllt. Hatte man es mit einem Stoff zu tun, der leicht in flüssiger Form zugänglich ist, wie z. B. Äthylchlorid, so wurde dieser in einen Kolben mit etwa 7 mm weitem Hals getan, der mit einem kurzen Schlauch direkt mit einem Rohransatz der Gaszelle verbunden war. Durch mehr oder weniger starkes Kühlen des Kolbens hatte man so den Dampf unter beliebigem Druck zur Verfügung. Während der Messung wurde die Zelle gegen den Kolben abgeschlossen und nur mit dem Manometer in Verbindung gelassen. Da besonders die Dämpfe organischer Substanzen leicht von Kautschuk absorbiert werden, mußten Schlauchverbindungen möglichst vermieden oder wenigstens so hergestellt werden, daß die Glasrohre ganz aneinanderstießen. Der Druck wurde vor und nach jeder Messung abgelesen und durfte sich natürlich während dieser Zeit nicht geändert haben. War bei einem Gase beim Anlegen der Spannung ein optischer Effekt bei zunächst ausgeschalteter Kompensatorzelle zu bemerken, so wurde auch diese mit an die Maschine geschaltet und die Plattendistanz so lange verändert, bis beim abwechselnden Ein- und Ausschalten der Spannung Veränderungen im Gesichtsfeld eben nicht mehr wahrgenommen werden konnten. Dies wurde öfters wiederholt, und zwar immer einmal von größeren, das andere Mal von kleineren Plattendistanzen ausgehend, und davon das Mittel genommen. Für die Messung der kleinsten Effekte mußte das Auge vor jeder Einzelbeobachtung ausruhen, um das Äußerste an Empfindlichkeit leisten zu können. Nach jeder Messung wurde die Temperatur des Kompensators und der Meßzelle abgelesen.

Besonders schwierig waren die Messungen bei niedrigen Drucken, weil die an sich schon kleineren Effekte der ver-

dünnten Gase dadurch noch sehr herabgedrückt werden, daß die Durchschlagsfestigkeit der Gase mit fallendem Druck stark abnimmt, und daher nur niedrige Spannungen angewendet werden können. Immerhin gelang es noch, in einigen Fällen bei 200 mm Druck Messungen auszuführen.

Andererseits ließ sich der Effekt durch Erhöhung des Druckes wesentlich steigern. So war an vielen Gasen bei Atmosphärendruck noch gar kein Effekt wahrzunehmen, während er bei 2 Atmosphären schon gemessen werden konnte.

Zur Berechnung der Kerrschen Konstanten der Gase mußte noch diejenige Plattendistanz am Kompensator bestimmt werden, für welche der Gangunterschied verschwindet, wenn die Meßzelle mit der Vergleichsflüssigkeit gefüllt ist. Als Vergleichsflüssigkeit wurde dasselbe Ligroin verwendet, welches sich auch im Kompensator befand, und dessen Kerrsche Konstante vorher zu 4,00 (auf Schwefelkohlenstoff = 100 bezogen) bestimmt worden war. Bei dieser Eichung der Zelle wird ganz analog verfahren wie bei der Messung selbst. Durch Einsetzen der so erhaltenen Plattendistanz in die Formel auf Seite 7 findet man die gesuchte Kerrsche Konstante der Substanz; doch sind hierbei noch Korrekturen anzubringen, auf die nunmehr näher eingegangen werden soll.

Wenn die Plattendistanz in der Kompensatorzelle groß ist, ist der Gangunterschied nicht mehr genau umgekehrt proportional dem Quadrat der Plattendistanz. Der Kompensator verhält sich also so, als ob zwar das Feld homogen geblieben wäre, die Länge seiner Platten sich aber geändert hätte. Die Plattenlänge, welche, in die Kerrsche Formel eingesetzt, den wahren Gangunterschied liefert, die sogenannte reduzierte Plattenlänge, ist schon seinerzeit von Leiser für denselben Apparat als Funktion der Plattendistanz bestimmt worden. Da immer nur das Verhältnis zweier reduzierter Plattenlängen als Korrektionsfaktor in der Formel auftritt, so können diese in beliebigem Maße ausgedrückt werden. Die Zahlen dafür sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Außerdem muß bei genaueren Messungen die Änderung der elektrischen Doppelbrechung der Vergleichsflüssigkeit mit der Temperatur berücksichtigt werden. Es wurde daher die Kerrsche Konstante des verwendeten Ligroins und Benzols bei verschiedenen Temperaturen bestimmt

und daraus durch Interpolation die Tabellen 2 und 3 abgeleitet.
f bedeutet das Verhältniß der Kerrschen Konstanten der Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur zu der bei 20°.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der reduzierten Plattenlänge L des Kompensators von der Plattendistanz d.

L_1 (zugehörig zu $d_1 = 5,38$) ist gleich 1 gesetzt.

d cm	0,	1,	2,	3,	4,	5,
,00	0,936	0,955	0,971	0,982	0,991	0,998
,05	937	956	971	982	991	998
,10	938	957	972	983	992	999
,15	939	958	972	983	992	999
,20	940	959	973	984	993	999
,25	941	959	973	984	993	999
,30	942	960	975	985	993	1,000
,35	943	961	975	985	993	000
,40	944	962	976	986	994	000
,45	945	963	976	986	994	000
,50	946	964	977	987	995	001
,55	947	965	977	987	995	001
,60	948	965	978	988	995	001
,65	949	966	978	988	995	001
,70	950	967	979	989	996	002
,75	951	967	979	989	996	002
,80	952	968	980	990	997	002
,85	953	968	980	990	997	002
,90	953	969	981	991	997	002
,95	954	969	981	991	997	002

Tabelle 2.

Ligroin.

Temperatur	f	Temperatur	f
15°	1,014	23°	0,992
16	1,011	24	0,989
17	1,008	25	0,987
18	1,005	26	0,984
19	1,003	27	0,981
20	1,000	28	0,978
21	0,997	29	0,976
22	0,995	30	0,973

Tabelle 3.

Benzol.

Temperatur	f	Temperatur	f
11,0°	1,020	20,0°	1,000
11,5	1,019	20,5	0,999
12,0	1,018	21,0	0,998
12,5	1,017	21,5	0,997
13,0	1,016	22,0	0,996
13,5	1,014	22,5	0,994
14,0	1,013	23,0	0,993
14,5	1,012	23,5	0,992
15,0	1,011	24,0	0,991
15,5	1,010	24,5	0,990
16,0	1,009	25,0	0,989
16,5	1,008	25,5	0,988
17,0	1,007	26,0	0,987
17,5	1,006	26,5	0,986
18,0	1,004	27,0	0,984
18,5	1,003	27,5	0,983
19,0	1,002	28,0	0,982
19,5	1,001	28,5	0,981
		29,0	0,980

Die Formel zur Berechnung der Kerrschen Konstanten einer Substanz unter Berücksichtigung der Temperatur- und Längenkorrektion lautet:

$$\frac{B}{B_V} = \frac{d_E^2}{d_M^2} \frac{L_M f_e f_M}{L_E f_E}^{10)}$$

Hier bedeutet:

B die Kerrsche Konstante der Substanz bei der Temperatur während der Messung.

B_V die Kerrsche Konstante der Vergleichsflüssigkeit bei 20°.

d_E die Plattendistanz im Kompensator bei der Eichung.

d_M die Plattendistanz im Kompensator während der Messung.

L_E , L_M die dazugehörigen reduzierten Plattenlängen.

f_e , f_E , f_M die Werte von f, welche der Temperatur der Meßzelle bei der Eichung, der Temperatur des Kompensators bei der Eichung und der Temperatur des Kompensators bei der Messung entsprechen. Der Ausdruck

¹⁰⁾ R. Leiser, a. a. O. S. 33.

$$\frac{L_E f_E}{d_E^2 f_e} = K$$

ändert sich nicht, wenn immer ein und dieselbe Meßzelle benützt wird; er stellt eine Konstante der Zelle dar. Die Formel zur Berechnung der Kerrschen Konstanten erhält dadurch die einfachere Form

$$\frac{B}{B_v} = \frac{L_M f_M}{d_M^2 K}.$$

Um die Kerrsche Konstante, wie üblich, auf Schwefelkohlenstoff = 100 zu beziehen, muß diese noch mit 4,00 bzw. 12,03 multipliziert werden, je nachdem Ligroin oder Benzol als Vergleichssubstanz verwendet wurde.

Beim Eichén der Gaszelle zeigte sich, daß bei hohen Spannungen die Platten trotz ihrer erheblichen Dicke sich infolge der Anziehung etwas verbogen. Deshalb wurde die Konstante der Zelle bei verschiedenen Spannungen der Influenzmaschine bestimmt. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Anziehung der Platten bei der Eichung im Verhältnis der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit größer ist als bei der gleichen Spannung im Gas und unter Benützung der Heydweillerschen Zahlen für Funkenschlagweiten (Kohlrausch, Praktische Physik) wurde die folgende Tabelle hergestellt.

Tabelle 4.

Schlagweite in Luft zwischen Kugeln von 1 cm Radius (als Kennzeichen der Spannung) mm	Zellenkonstante K bei 20° C.
1	31,2
1,5	31,4
2	31,6
2,5	31,7
3	31,8
3,5	32,0
4	32,1
4,5	32,2
5	32,2
5,5	32,3
6	32,4
6,5	32,5

Außerdem stellte sich heraus, daß die Zellenkonstante etwas von der Temperatur abhängig war. Dies rührte offenbar daher, daß infolge der ungleichen thermischen Ausdehnung der Messingplatten und der Glasröhre jene eine geringe Deformation erfuhren. Die Größe dieses Einflusses konnte nur ungefähr ermittelt werden, da das geringste Temperaturgefälle zwischen den Platten und der Glasröhre, wie es auftritt, wenn die Zelle nicht Zimmertemperatur hat, ebenfalls eine Deformation hervorruft, und ein geeignetes konstantes Temperaturbad für die Zelle vorläufig nicht zur Verfügung stand. Es wurden einerseits bei verschiedenen Zimmertemperaturen, andererseits bei etwas über Zimmertemperatur erwärmter Zelle Eichungen vorgenommen. Als Resultat ergab sich, daß die Konstante der Zelle bei Erhöhung der Temperatur um 1° um etwa 0,4 Einheiten zunimmt. Die Tabelle 4 enthält die Werte für 20° . Um also die Werte für eine um n° höhere oder niedrigere Temperatur zu finden, ist dazu einfach der Betrag $0,4 n$ zu addieren oder davon zu subtrahieren. Als Temperatur der Gaszelle wurde bei den Messungen die jeweilige Zimmertemperatur in der Nähe der Zelle angenommen.

Untersuchung der einzelnen Gase.

Zunächst wurde Äthylchlorid in der oben beschriebenen Weise gemessen. Die Substanz war von Kahlbaum in Berlin bezogen worden und wurde in diesem Zustande direkt verwendet. Auf eine besondere Reinigung konnte hier wie bei andern ähnlichen Substanzen verzichtet werden, da die Siedepunkte der möglichen Verunreinigungen sehr viel höher liegen, und bei der Füllung selbst schon eine Destillation erfolgte¹¹⁾. Es wurden auch zur Untersuchung nur mittlere Fraktionen verwendet. Alle Beobachtungen an Gasen wurden, wenn nichts anderes erwähnt, bei weißem Licht gemacht, da ein Unterschied für verschiedenes Licht meist nicht zu sehen war. Die

¹¹⁾ In fast allen Fällen wurde die Substanz mit Ca Cl_2 getrocknet.

Tabelle 5 gibt die mit Äthylchlorid erhaltenen Resultate wieder. Die Kerrschen Konstanten sind hier wie überall, wo nichts weiter bemerkt ist, positiv.

Tabelle 5.
Äthylchlorid.
Kompensator mit Ligroin gefüllt.

Druck mm Hg	Temperatur des Gases	Funkenlänge mm	Plattendistanz cm	B (CS ₂ = 100)
710	21,0°	3	0,677	0,257
847	20,3	3	0,630	0,299
639	20,5	3	0,722	0,227
440	20,5	2	0,878	0,155
441	20,5	2	0,875	0,156
213	20,3	1	1,28	0,075

Jeder angegebene Wert entspricht mehreren übereinstimmenden Beobachtungen, die unmittelbar nacheinander gemacht worden sind.

In ganz analoger Weise sind die Messungen an Methylbromid, Acetaldehyd und Methylchlorid durchgeführt worden, die alle auch von Kahlbaum bezogen sind, wie überhaupt sämtliche in dieser Arbeit verwendeten käuflichen Präparate. Das letztere konnte auch bei höheren Drucken (bis 2000 mm Hg) untersucht werden; es wurde aus der käuflichen Stahlbombe in die Gaszelle gepreßt. Die Resultate enthalten die folgenden Tabellen.

Tabelle 6.
Methylbromid.
Kompensator mit Benzol gefüllt.

Druck mm Hg	Temperatur des Gases	Funkenlänge mm	Plattendistanz cm	B (CS ₂ = 100)
963	20,4°	4	1,115	0,278
676	20,4	3	1,29	0,217
512	20,5	2,5	1,38	0,190
320	20,5	1,5	1,81	0,112

Tabelle 7.

Acetaldehyd.

Kompensator mit Ligroin gefüllt.

Druck mm Hg	Temperatur des Gases	Funkenlänge mm	Plattendistanz cm	B (CS ₂ = 100)
716	20,8°	3	0,636	0,291
577	20,9	3	0,710	0,234
378	20,9	2	0,881	0,153
376	20,9	2	0,875	0,155

Tabelle 8.

Methylchlorid.

Kompensator mit Benzol gefüllt.

Druck mm Hg	Temperatur des Gases	Funkenlänge mm	Plattendistanz cm	B (CS ₂ = 100)
253	19,9°	1	2,45	0,063
493	20,0	2	1,88	0,104
767	20,0	3,2	1,485	0,165
1058	20,0	3,8	1,235	0,236
1404	20,0	4,0	1,065	0,316
1404	20,0	3,2	1,070	0,315
2000	20,4	2,9	0,855	0,490

Ferner sind folgende Gase der Messung unterzogen worden: Äthylnitrit, Phosgen, Kohlendioxyd, Cyan, Cyanwasserstoff, Acetylen, Ammoniak, Stickoxydul, Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd.

Äthylnitrit wurde durch Austreiben aus der käuflichen 50proz. alkoholischen Lösung erhalten, Phosgen durch Verdampfen des Handelspräparates, Kohlendioxyd, Ammoniak, Chlor und Schwefeldioxyd aus käuflichen Bomben entnommen. Cyan wurde dargestellt durch Erhitzen von getrocknetem Quecksilbercyanid, Cyanwasserstoff aus reinem Cyankalium und 50proz. Schwefelsäure, Chlorwasserstoff aus Chlornatrium, Schwefelwasserstoff aus Schwefelnatrium und derselben Schwefelsäure, Stickoxydul durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, Acetylen aus reinem Calciumcarbid und einem Gemisch aus Glycerin und Wasser. Die Gase wurden meist in einem mit Tropftrichter versehenen Fraktionierkolben entwickelt, der mit einer kühl-

baren Vorlage und weiter durch ein Trockenrohr mit der Gaszelle verbunden war. Zum Trocknen wurde meist Chlorealcium, für Ammoniak Natronkalk verwendet. Die Vorlage diente dazu, die Hauptmenge der Feuchtigkeit und andere Verunreinigungen zurückzuhalten oder, wie z. B. im Fall der Blausäure, das entwickelte Gas zu kondensieren, um es dann noch durch Destillation reinigen zu können. Die meisten Gase wurden unter Überdruck in die Zelle gefüllt, und es mußte daher auch der Entwicklungsapparat für diesen Druck konstruiert sein.

Die Resultate der Messungen an diesen Gasen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.
Kompensator mit Benzol gefüllt.

Untersuchtes Gas	Druck mm Hg	Temperatur des Gases	Funk- länge mm	Platten- distanz cm	B (CS ₂ = 100)
Äthylnitrit	752	24,8°	4,6	0,855	0,455
do.	437	24,8	2,4	1,12	0,270
Phosgen	1349	24,5	4,8	2,12	0,076
Kohlendioxyd ¹²⁾	1618	23,0	6,5	2,85	0,014
Cyan	1360	25,2	4,0	3,06	0,037
Cyanwasserstoff	666	25,1	2,6	0,922	0,395
do. nächste Fraktion	677	25,1	2,6	0,913	0,402
do. letzte Fraktion	680	25,1	2,6	0,898	0,416
do. frisch bereitet, I. Fr.	671	23,5	2,6	1,025	0,326
do. do. II. Fr.	669	23,5	2,2	0,915	0,410
do. am nächsten Tag	521	23,0	2,0	1,065	0,307
do. letzte Fraktion	663	23,2	2,0	0,92	0,410
do. do.	563	23,2	2,0	1,02	0,333
do. do.	353	23,5	2,0	1,355	0,189
Acetylen	1131	24,8	4,2	3,5	0,014
Ammoniak ¹²⁾	1487	21,5	6,0	1,93	0,031
do.	1475	21,5	6,0	1,945	0,031
do.	1059	20,0	5,3	2,14	0,026
Stickoxydul	1442	25,9	5,5	3,45	0,028
Chlor	1529	23,7	4,5	4,2	0,021
Chlorwasserstoff	1515	25,0	5,0	2,495	0,055
Schwefelwasserstoff	1485	25,0	3,5	4,9	0,015
Schwefeldioxyd	1473	25,5	5,0	2,425	-0,092
do.	776	25,6	4,7	1,83	-0,049

Die weitaus größten Effekte gaben Äthylnitrit und Cyanwasserstoff. Der letztere wurde bei rotem Licht untersucht, da

¹²⁾ Bei diesen Versuchen war der Kompensator mit Ligroin gefüllt.

er merkliche Dispersionsunterschiede gegenüber Benzol zeigte. Seine Konstante hängt in einer noch nicht völlig aufgeklärten Weise von der Art der Darstellung ab; doch scheint dabei die Anwesenheit fremder Gase in den niederen Fraktionen die Hauptrolle zu spielen. Das einzige Gas, welches eine, sogar ziemlich große, negative Konstante hatte, war Schwefeldioxyd. Da die Platten der Gaszelle nicht horizontal gestellt werden konnten, ohne sich dabei etwas zu verbiegen, wurde die Doppelbrechung des Gases durch eine vorgeschaltete kleine, mit Benzol gefüllte Zelle (Konstante derselben 0,431) überkompensiert und die Differenz mit dem Kompensator, wie gewöhnlich, gemessen. Aus diesen Daten läßt sich dann die Konstante des Gases berechnen. Bei Acetylen wurde der Kompensator so eingestellt, daß der Effekt durch ihn auf den schätzungsweise gleichen entgegengesetzten Betrag gebracht wurde. Um die Konstante dieses Gases zu erhalten, mußte der aus der so gefundenen Plattendistanz berechnete Wert durch 2 dividiert werden.

Die Gase Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd gaben auch bis zu Drucken von ca. 1500 mm keinen nachweisbaren Effekt.

Endlich wurde auch noch versucht, festzustellen, ob ein an sich unwirksames Gas die elektrische Doppelbrechung eines

Tabelle 10.

Kompensator mit Benzol gefüllt.

Untersuchtes Gas	Gesamt- druck mm Hg	Druck des Methyl- chlorids mm Hg	Tempe- ratur des Gases	Funken- länge mm	Platten- distanz cm	B (CS ₂ = 100)
------------------	---------------------------	--	---------------------------------	------------------------	---------------------------	------------------------------

I. Versuchsreihe.

Methylchlorid	483	483	24,5°	2,0	1,72	0,117
do. + Stickstoff	1092	483	23,8	3,8	1,735	0,114
do. + Stickstoff	1487	483	24,2	4,0	1,74	0,113

II. Versuchsreihe.

(Anfangsdruck des Stickstoffs 655 mm.)

Stickstoff + Methylchlorid	769	114	Effekt	zur Messung	zu klein
do.	859	204	24,5°	3,2	2,9
do.	1064	409	24,5	3,6	2,0
do.	1258	603	24,6	4,2	1,605
do.	1467	812	24,6	4,5	1,395
					0,173

anderen durch seine Anwesenheit beeinflusst, und zu diesem Zwecke zwei Versuchsreihen mit Gemischen aus Methylchlorid und Stickstoff ausgeführt. Bei der ersten wurden zu einer bestimmten Menge Methylchlorid sukzessive zunehmende Mengen Stickstoff in die Gaszelle gepreßt. Bei der zweiten Versuchsreihe ging man von einer bestimmten Menge Stickstoff aus und preßte allmählich wachsende Mengen Methylchlorid ein. Vor dem Zufügen des zweiten Gases mußte natürlich das erste Gas aus den Zuleitungsrohren durch Auspumpen entfernt und diese mit dem zweiten Gas gefüllt werden. Die Gase mischten sich nur sehr schwierig, und man mußte jedesmal ziemlich lange warten, bis die Schlieren verschwunden waren.

Die vorstehende Tabelle gibt die erhaltenen Zahlen wieder.

Messungen an Lösungen.

Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, daß in das vorher gewogene, in einem Kolben befindliche Lösungsmittel (meist etwa 25 ccm) die zu lösende Substanz mit einer kleinen Pipette rasch eingebracht, vermischt und die Gewichtszunahme bestimmt wurde. Ich überzeugte mich, daß erhebliche Fehler durch Verdunsten der flüchtigen Substanz bei den geringen Konzentrationen nicht entstanden; denn die Konstante einer Lösung änderte sich auch nach sehr langem Stehen nicht wesentlich. Geringere Konzentrationen wurden in einigen Fällen durch weitere Verdünnung der Lösungen hergestellt, da es schwierig ist, mit sehr kleinen Mengen der flüchtigen Substanz zu operieren. Die Volumina der Lösungen sind unter der Annahme berechnet, daß sie gleich der Summe der Volumina der Komponenten sind.

Zu diesen Messungen wurden dieselben Zellen benützt, die in der Leiserschen Abhandlung beschrieben sind. Ihre Konstanten sind kontrolliert und zu 6,28 für Zelle 2 und 0,435 für Zelle 3 angenommen worden. Der Kompensator war mit Benzol gefüllt. Bei manchen Lösungen mußte mit rotem Licht gearbeitet werden, da Dispersionsunterschiede vorhanden waren;

bei den übrigen waren die Einstellungen für weißes und rotes Licht gleich. Am besten waren die Lösungen in Benzol zu untersuchen, während andere infolge von Schlieren oder remanenter Doppelbrechung¹³⁾ weniger sichere Resultate ergaben. Sämtliche Substanzen wurden getrocknet und unmittelbar vor ihrer Verwendung destilliert. Die Tabellen 11 bis 15 bringen die bei diesen Messungen erhaltenen Zahlen.

Tabelle 11.
Äthylchlorid in Benzol.
(Weißes Licht.)

Gewichts- prozent Äthyl- chlorid	Tempe- ratur der Lösung	Tempe- ratur des Kompen- sators	Platten- distanz cm	B (CS ₂ = 100)	Zelle	Bemerkungen
47,32	16,8°	20,7°	0,501	104,2	3	Nach 10 Min. gem. Sofort gemessen
"	16,1	20,5	0,5015	104,0	3	
23,67	19,6	20,2	0,1905	49,6	2	
"	20,5	20,1	0,1925	48,5	2	
14,95	16,6	20,0	0,232	33,5	2	
"	20,0	20,2	0,2335	33,1	2	
"	18,6	20,4	0,2325	33,35	2	22 Std. i. geschl. Kolben gestanden
4,602	19,9	20,4	0,318	17,8	2	
"	20,8	20,5	0,3185	17,75	2	
2,153	19,1	17,9	0,352	14,65	2	
"	19,1	18,0	0,352	14,65	2	
"	18,5	17,1	0,3505	14,8	2	
1,205	19,1	17,6	0,365	13,65	2	
"	19,7	18,0	0,367	13,5	2	
"	19,7	18,3	0,3665	13,5	2	
0,470	20,0	18,7	0,3775	12,7	2	

Tabelle 12.
Acetaldehyd in Benzol.
(Weißes Licht.)

Gewichts- prozent Aldehyd	Temperatur der Lösung	Temperatur des Kompensators	Plattendistanz cm	B (CS ₂ = 100)	Zelle
6,96	17,1°	16,8°	0,221	37,1	2
3,41	16,8	17,0	0,276	23,86	2
2,57	16,9	17,0	0,295	20,9	2
2,57	17,4	17,1	0,296	20,73	2
0,966	16,5	17,7	0,345	15,39	2
0,515	17,3	16,4	0,362	13,90	2
0,229	18,0	16,7	0,375	12,99	2
0	16,5	15,0	0,387	12,21	2
Reiner Aldehyd	18,3	15,8	0,290	313,0	3

¹³⁾ Siehe R. Leiser, a. a. O., S. 37.

Tabelle 13.
Methylbromid in Benzol.
(Rotes Licht.)

Gewichts- prozent Methylbromid	Temperatur der Lösung	Temperatur des Kompensators	Plattendistanz cm	B (CS ₂ = 100)	Zelle
11,68	20,5°	19,4°	0,2905	21,40	2
11,68	20,6	19,6	0,2895	21,56	2
4,57	22,1	20,0	0,3430	15,32	2
2,80	21,6	20,4	0,3615	13,81	2
1,14	21,7	20,9	0,3745	12,86	2
0,58	22,8	21,2	0,3815	12,40	2
0				12,03	2

Tabelle 14.
Äthylchlorid in Äther.
(Rotes Licht.)

Gewichts- prozent Äthyl- chlorid	Tempe- ratur der Lösung	Tempe- ratur des Kompens- sators	Platten- distanz cm	B (CS ₂ = 100)	Zelle	Bemerkungen
0	17,0°	17,8°	0,3035	— 19,7	2	
0	16,8	17,9	0,304	— 19,6	2	
0,249	16,9	17,7	0,308	— 19,2	2	
0,577	16,6	17,6	0,314	— 18,4	2	
1,338	15,6	17,2	0,326	— 17,1	2	
5,242	18,4	18,4	0,485	— 7,75	2	
10,36	18,8	18,4	0,722	+ 3,50	2	
10,36	18,8	18,4	0,706	+ 3,67	2	{ Mehrmals nachgefüllt

Tabelle 15.
Äthylchlorid in Essigester.
(Rotes Licht.)

Gewichts- prozent Äthylchlorid	Temperatur der Lösung	Temperatur des Kompensators	Plattendistanz cm	B (CS ₂ = 100)	Zelle
3,08	21,0°	18,0°	0,667	59,23	3
3,08	19,7	19,2	0,177	57,59	2
1,68	21,0	19,8	0,694	54,50	3
1,68	20,0	19,5	0,179	56,35	2
0,715	21,4	20,4	0,687	55,60	3
0,715	19,9	20,0	0,180	55,25	2
0,715	19,9	20,0	0,181	54,60	2
0	19,5	17,7	0,697	54,35	3
0	19,7	19,6	0,185	53,00	2

Resultate.

Um ein anschauliches Bild von dem Verhalten der Gase bei verschiedenen Drucken zu gewinnen, sind die in Betracht kommenden Werte der Kerrschen Konstanten in Fig. 5 graphisch aufgetragen worden. Die durch Linien verbundenen Punkte stellen immer eine zusammenhängende Versuchsreihe dar. Die konzentrischen Kreise bedeuten zwei zusammenfallende Punkte. Man ersieht auf den ersten Blick, daß, wie ja auch zu erwarten war, die Kerrschen Konstanten der Gase dem Druck proportional sind. In Anbetracht der Schwierigkeit einer genauen Messung, besonders bei niedrigen Drucken, findet sich dieses Gesetz in manchen Fällen sogar überraschend genau bestätigt. So besonders bei Äthylchlorid, Acetaldehyd, Äthylnitrit und Schwefeldioxyd¹⁴⁾. Bei Methylbromid und Cyanwasserstoff liegen die Werte nicht so regelmäßig; doch scheinen hier chemische Verunreinigungen oder Zersetzungen mitzuspielen. Die Unregelmäßigkeiten liegen jedenfalls weit außerhalb der Meßfehler. Der bei 2000 mm gemessene Wert von Methylchlorid (0,490), der, um den Maßstab der Figur nicht zu klein machen zu müssen, weggelassen ist, liegt höher, als es der Proportionalität mit dem Druck entsprechen würde; doch ist dieser nicht sehr sicher, da bei diesem Druck die Schlauchverbindungen nicht mehr ganz dicht hielten. Das Verhalten der Gase bei höheren Drucken wird zum Gegenstand einer späteren Untersuchung gemacht werden.

Die mit liegenden Kreuzen eingezeichneten Resultate der II. Versuchsreihe mit Methylchlorid-Stickstoffgemischen zeigen, daß die Kerrschen Konstanten dem Partialdruck des Methylchlorids proportional sind. Bei Anwesenheit von Stickstoff können genauere Messungen vorgenommen werden, weil die Durchschlagsfestigkeit eine größere ist. Die Werte der I. Versuchsreihe zeigen die Unabhängigkeit vom Druck des zu-

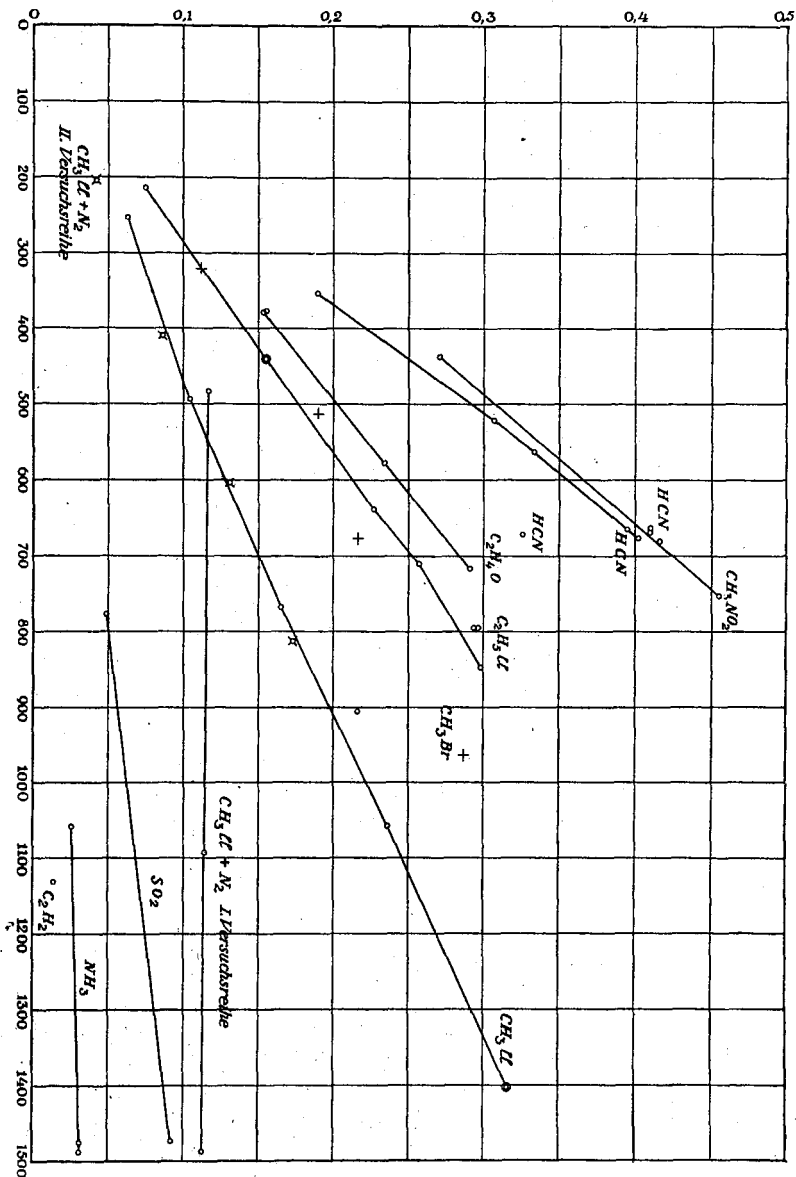
¹⁴⁾ Aus Platzersparnis sind die negativen Konstanten von Schwefeldioxyd ebenfalls positiv aufgetragen.

Kerrsche Konstante auf $\text{CS}_2 = 100$ bezogen.

Druck in mm Quecksilber.

Fig. 5.

Abhängigkeit der Kerrschen Konstanten der Gase vom Druck.



gefügt Stickstoffs, wobei wieder die bei höherem Druck erhaltenen Werte die genaueren sind.

Über die Abhängigkeit der Kerrschen Konstanten der Gase von der Temperatur ist zurzeit nichts näheres bekannt, da es die Eigenschaft der Gaszelle, ihre Konstante etwas mit der Temperatur zu ändern, leider nicht erlaubte, bei sehr verschiedenen Temperaturen zu messen. Soviel läßt sich immerhin sagen, daß die Änderung der Kerrschen Konstanten mit der Temperatur bei konstantem Volumen nicht groß ist, jedenfalls nicht größer als die bei Flüssigkeiten.

Tabelle 16.

Die Kerrschen Konstanten der Gase,
auf 760 mm Druck und Zimmertemperatur bezogen.

Äthylchlorid	Methylchlorid	Cyanwasserstoff
0,275	0,189	0,450
0,269	0,160	0,452
0,270	0,164	0,465
0,268	0,169	0,369
0,269	0,171	0,466
0,268	0,170	0,447
	0,186	0,470
		0,449
		0,407
Methylbromid	Methylchlorid + Stickstoff (II. Versuchsreihe)	Acetylen
0,226	0,154	0,009
0,244	0,160	
0,282	0,158	
0,266	0,162	
Acetaldehyd	Äthylnitrit	Ammoniak
0,309	0,460	0,016
0,308	0,470	0,016
0,308		0,019
0,313		
	Phosgen	Stickoxydul
	0,043	0,015
	Kohlendioxyd	Chlor
	0,007	0,011
	Cyan	Chlorwasserstoff
	0,021	0,028
		Schwefelwasserstoff
		0,008
		Schwefeldioxyd
		— 0,047
		— 0,048

Um die Kerrschen Konstanten verschiedener Gase miteinander vergleichen zu können, empfiehlt es sich, dieselben

auf den Druck von 760 mm zu beziehen. Von einer Reduktion auf 0° muß man nach dem oben Gesagten vorläufig absehen. Die Tabelle 16 enthält die auf den Normaldruck reduzierten Kerrschen Konstanten in derselben Reihenfolge wie die früheren Tabellen.

Es ist weiter interessant, die Kerrschen Konstanten eines Stoffes im gasförmigen und flüssigen Zustand miteinander zu vergleichen.

Dividiert man die Kerrsche Konstante B eines Gases durch seine Dichte D , so erhält man eine vom Volumen unabhängige Größe, die spezifische elektrische Doppelbrechung $\frac{B}{D}$.

Durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht ergibt sich daraus die molekulare Doppelbrechung, welche gleich ist dem Gangunterschied, den eine 1 cm dicke Schicht hervorruft, wenn sich 1 Mol des Stoffes im Kubikzentimeter befindet, wobei der Gangunterschied, den eine 1 cm dicke Schicht Schwefelkohlenstoff im gleichen Felde hervorbringt, gleich 100 gesetzt ist. Diese Größe ist proportional der Wirkung eines einzelnen Moleküls und ist ebenso wie die erstere unabhängig vom Volumen des Gases. Da für Gase unter gleichem Druck und gleicher Temperatur $\frac{M}{D}$ eine Konstante ist, so verhalten sich

auch die Kerrschen Konstanten verschiedener Gase, unter gleichem Druck gemessen, wie die molekularen Doppelbrechungen. Die spezifische Doppelbrechung von Aldehyddampf ist 168. Die Kerrsche Konstante von reinem Aldehyd in flüssigem Zustand wurde zu 313 bestimmt, seine Dichte ist ca. 0,8, daher seine spezifische Doppelbrechung gleich 390. Die entsprechenden molekularen Doppelbrechungen sind 7400 und 17200. Sie sind also von gleicher Größenordnung. Die entsprechenden Größen für gasförmiges Äthylchlorid und Methylbromid sind:

	Spezifische elektrische Doppelbrechung	Molekulare Doppelbrechung
Äthylchlorid	100	6450
Methylbromid	64	6100

Die Kerrschen Konstanten des flüssigen Äthylchlorids und Methylbromids konnten wegen des zu niedrigen Siede-

punktes nicht ohne weiteres bestimmt werden; doch kann man aus der Analogie mit Äthyl- und Methyljodid, deren Konstanten zu 343 und 209 gefunden wurden, und aus den Messungen an Lösungen dieselben roh auf 300 und 200 schätzen, so daß die spezifischen Doppelbrechungen dann ca. 330 und 120, die molekularen Doppelbrechungen 21000 und 11500 wären. Die spezifischen Doppelbrechungen der Stoffe sind also im Gaszustand kleiner als im flüssigen, haben aber dieselbe Größenordnung. Daraus ergibt sich ohne weiteres, daß die bei Flüssigkeiten gefundenen Beziehungen der elektrischen Doppelbrechung zur chemischen Konstitution im großen und ganzen auch für Gase gelten.

Wir kommen nun noch kurz auf das Verhalten von Stoffen in verdünnter Lösung¹⁵⁾ zu sprechen. Man kann sich die elektrische Doppelbrechung eines Gemisches aus den Partialdoppelbrechungen der Komponenten zusammengesetzt denken. Die elektrische Doppelbrechung verhält sich in Gemischen im allgemeinen nicht additiv, das heißt, die Partialdoppelbrechung eines Stoffes in Lösung ist nicht seiner Konzentration proportional, oder seine spezifische Doppelbrechung in Lösung ist nicht konstant, doch nähert sich letztere bei steigender Verdünnung einem Grenzwert, und diesen wollen wir mit dem für Gase gefundenen Wert vergleichen.

In dem speziellen Falle, daß die Kerrsche Konstante des Lösungsmittels klein gegen die des gelösten Stoffes ist, und die Lösung verdünnt ist, findet man die Partialdoppelbrechung des gelösten Stoffes durch Subtraktion der Kerrschen Konstanten des Lösungsmittels von der der Lösung. In Figur 6 ist sowohl die Doppelbrechung des gasförmigen Äthylchlorids als auch die aus Tabelle 11 entnommene Partialdoppelbrechung des in Benzol gelösten Äthylchlorids in Abhängigkeit von der in Molen pro Liter ausgedrückten Konzentration aufgetragen. Die Tangenten der Richtungswinkel der durchgezogenen Geraden sind proportional den spezifischen Doppelbrechungen. Die steilste Gerade entspricht der (aus konzentrierteren Lösungen) angenähert bestimmten spezifischen Doppelbrechung des flüssigen

¹⁵⁾ Eine genauere Untersuchung über die elektrische Doppelbrechung von Gemischen wird demnächst veröffentlicht werden.

Äthylchlorids. Ganz analog verhalten sich die andern in Lösung untersuchten Stoffe, Acetaldehyd und Methylbromid (Tabelle 12 und 13). Die spezifische Doppelbrechung eines Stoffes in verdünnter Lösung steht also der im Gaszustand ziemlich nahe, ist aber nicht damit identisch.

Es wurde auch noch der Versuch gemacht, den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf das elektrooptische Verhalten

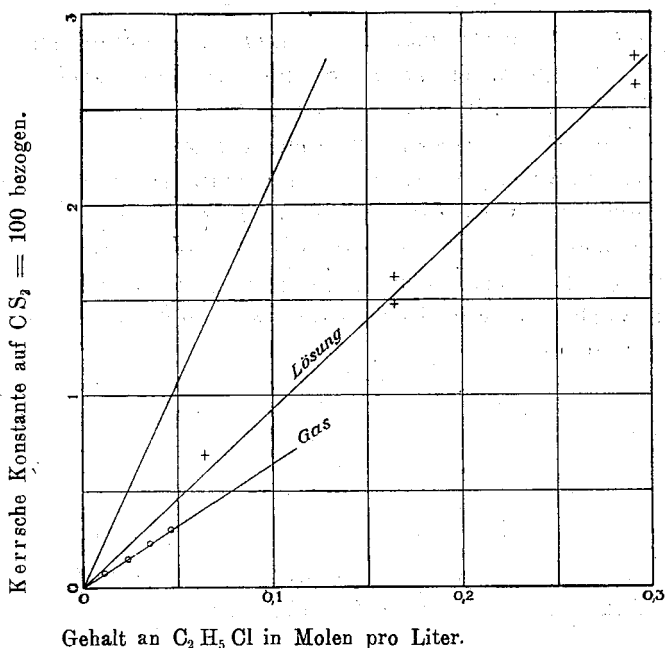


Fig. 6.

Vergleich der elektrischen Doppelbrechung von Äthylchlorid in Lösung und im Gaszustand.

eines Stoffes zu vergleichen; doch reicht das vorhandene Zahlenmaterial, von dem die Tabellen 14 und 15 ein Beispiel bringen, weder an Menge noch an Genauigkeit hin, um daraus irgendwelche andere Schlüsse ziehen zu können, als daß solche Verschiedenheiten des Einflusses vorhanden sind. Die Messungen an Stoffen in verdünnter Lösung sind noch schwieriger genau auszuführen als an Gasen, da sie sich als kleine Differenzen

von großen, mit ziemlichen Unsicherheiten behafteten Zahlen ergeben. Die Behandlung dieser Frage muß daher einer speziellen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Es ist zum erstenmal bei Gasen die Erscheinung der elektrischen Doppelbrechung beobachtet und gemessen worden. — Die Größe des Effektes ist bei Substanzen, die auch im flüssigen Zustand gemessen werden können, im Gaszustand kleiner, als zu erwarten wäre, wenn man annimmt, daß die Doppelbrechung umgekehrt proportional der Dichte ist.

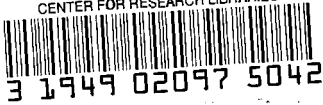
Bei Gasen trifft die Proportionalität mit dem Drucke so genau, als es die Messungen zu beurteilen gestatten, zu.

Das Verhalten von Substanzen in verdünnter Lösung ist dem im Gaszustand ähnlich.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe i. B. ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. Haber, bin ich für das rege Interesse an dieser Arbeit und für sein mir bewiesenes Wohlwollen zu besonderem Danke verpflichtet.

Ebenso sage ich Herrn Dr. Leiser, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für seinen Rat und seine Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit herzlichen Dank.



Lebenslauf.

Ich, David E. Hansen, bin geboren zu Auckland, Neuseeland, am 9. Mai 1884 als Sohn des Gutsbesitzers Lars Hansen und dessen Ehefrau Mary. Ich besuchte von 1889 bis 1897 die Schule meiner Vaterstadt, welche ich mit einem durch gute Schlußprüfung einer höheren Schule erworbenen Stipendium verließ, um danach meine Schulbildung durch sechsjährigen Besuch der Thames High School und Auckland Grammar School zu vollenden, an welcher letzterer ich 1902 das Examen zum Eintritt in die Universität ablegte. Nach weiterem einjährigen Fortbildungsunterricht auf der genannten Schule bezog ich die Universität Auckland, welche ich nach 4 Jahren verließ, nachdem ich im November 1906 das Examen als Bachelor of Science und 1907 das Schlußexamen als Master of Science abgelegt hatte. Ich besuchte 1908/09 die Universität Canterbury, wo ich das Examen als Master of Arts abgelegt und ein Reisestipendium erhalten habe. Im Wintersemester 1909/10 besuchte ich als Studierender die Universität Berlin, seither gehöre ich als Studierender der hiesigen Technischen Hochschule an. Am 19. Juni 1911 bestand ich daselbst das Diplomexamen.
