



Beitrag zur Dynamik der flüssigen Kristalle

<https://hdl.handle.net/1874/313734>

BEITRAG ZUR DYNAMIK
DER
FLÜSSIGEN KRISTALLE

et
en

BEITRAG ZUR DYNAMIK DER FLÜSSIGEN
KRISTALLE

BEITRAG ZUR DYNAMIK DER FLÜSSIGEN KRISTALLE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR-MAGNIFICUS, DR. C. W. STAR BUSMANN, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 20 NOVEMBER 1933, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR
DOOR

PIETER JOHANNES BOUMA

GEBOREN TE AMSTERDAM.

★

BIBLIOTHEEK DER
RIJSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan mijn moeder

Bij het voltooien van dit proefschrift is het mij een aangename taak een woord van dank te richten tot allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Aan U, Hooggeleerden ORNSTEIN, Hooggeachten Promotor, heb ik, door Uw onvermoeide leiding en Uw nooit verflauwend enthousiasme, meer te danken dan ik hier in enkele regels weer kan geven.

Hooggeleerde WOLFF, de klare en geestige wijze, waarop Gij ons een blik hebt doen slaan in het wondere land van de moderne Analyse, zal steeds tot de mooiste herinneringen van mijn studietijd blijven behooren.

Hooggeleerde KRAMERS, Uw interessante colleges zullen mij ongetwijfeld nog tot veel nut strekken.

Hooggeleerde NIJLAND en BARRAU, ook U zeg ik dank voor het genoten onderwijs.

Hooggeleerde KAST, de aangename en leerzame wijze waarop ik een jaar met U samen heb mogen werken heeft veel bijgedragen tot mijn wetenschappelijke vorming in het algemeen en tot het tot stand komen van dit proefschrift in het bijzonder.

Aan het personeel van het Physisch Laboratorium mijn dank voor de medewerking, en aan mijn vrienden en collega's voor den prettigen geest van kameraadschap.

Ten slotte een woord van dank aan Prof. HOLLEMAN, die mij in de gelegenheid stelde mijn werk in dezen vorm te publiceeren en aan Dr. WOLFSOHN voor zijn welwillende hulp bij het corrigeeren van het manuscript.

BEITRAG ZUR DYNAMIK DER FLÜSSIGEN KRISTALLE

VON

P. J. BOUMA.

EINLEITUNG.

Zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des kristallinisch-flüssigen *p*-Azoxyanisols (im Temperaturbereich von 116–134° C.), stellen wir uns auf den Standpunkt der „Schwarmhypothese“, deren wesentlichen Inhalt wir folgendermassen kurz zusammenfassen können:

Die flüssig-kristallinische Schmelze setzt sich zusammen aus Gruppen von etwa 10^4 – 10^6 Molekülen, die wir als Schwärme bezeichnen werden. Innerhalb eines Schwarmes liegen die langgestreckten Moleküle alle mit ihren Achsen in der gleichen Richtung; die hierdurch definierte Hauptrichtung des Schwarmes ist aber im normalen, ungestörten Zustand von Schwarm zu Schwarm verschieden: die Schwärme liegen ganz regellos durcheinander.

In dieser einfachsten Form wurde die Schwarmhypothese zuerst von BOSE (1) aufgestellt. Eine mathematische Theorie der Schwarmbildung wurde erst 1918 von ORNSTEIN und ZERNIKE (2) gegeben, für Systeme in der Nähe des kritischen Punktes, während ORNSTEIN (3) später die Theorie für flüssige Kristalle ganz ausführlich aufgestellt und sowohl durch theoretische als durch experimentelle Argumente gestützt hat.

Der Schwarm zeigt hinsichtlich vieler physikalischer Eigenschaften eine Anisotropie; weil die Schwärme im ungestörten Zustand ganz regellos durcheinander liegen, können diese Anisotropieen sich im allgemeinen nicht makroskopisch bemerkbar machen.

Nun besteht aber die Möglichkeit, unter Einwirkung äusserer Kräfte verschiedener Art die Schwärme zu richten, d.h. ihre Achsen teilweise oder ganz parallel zu stellen. Die Orientierung

kann stattfinden entweder parallel zu einer Ebene (z.B. der Wand des Gefässes) oder zu einer bestimmten Richtung (z.B. zu parallelen magnetischen oder elektrischen Kraftlinien).

Nach einem derartigen Orientierungsvorgang kann nun die Anisotropie der einzelnen Schwärme sich nach aussen bemerkbar machen, während die dabei auftretenden Erscheinungen nun umgekehrt auch als Mass für die entstandene Orientierung dienen können. Hört die Wirkung der äusseren Kräfte auf, so stellt sich unter dem Einfluss der desorientierenden Wärmebewegung allmählich der alte, ungeordnete Zustand wieder ein.

Im ersten Kapitel werden die wichtigsten anisotropen Eigenschaften der Schwärme, die verschiedenen Möglichkeiten zur Orientierung der Schwärme und die Methoden zum Nachweis dieser Orientierung kurz besprochen. Ausserdem werden einige ältere Messungen über das Verhalten von flüssigen Kristallen in elektrischen Wechselfeldern genannt, insbesondere eine Arbeit von KAST (4), worin die Existenz kritischer Frequenzen der Grösse 10^5 – 10^6 Hertz nachgewiesen wird.

Im zweiten Kapitel werden Messungen der dielektrischen Verluste beschrieben, die ich, teilweise zusammen mit Dr. KAST (der als ROCKEFELLER Fellow in Utrecht arbeitete), an *p*-Azoxyanisol angestellt habe, und die die Existenz dieser kritischen Frequenzen bestätigten. Es wurde weiter untersucht, in welcher Weise diese kritischen Frequenzen sich mit der Temperatur verschieben.

Das dritte Kapitel handelt von Versuchen über die Einstellungsgeschwindigkeiten der Schwärme unter dem Einfluss verschiedenartiger orientierender oder desorientierender Kräfte.

Im vierten Kapitel werden die verschiedenen experimentellen Resultate näher diskutiert, und einige theoretische Schlüsse gezogen.

I. DIE ANISOTROPEN EIGENSCHAFTEN UND DAS RICHTEN DER SCHWÄRME.

Unter den physikalischen Eigenschaften die mit Anisotropie verbunden sind, sind für uns die folgenden von besonderem Interesse:

- 1°. Die optische Anisotropie.
- 2°. Die Anisotropie der magnetischen Permeabilität.
- 3°. Die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit.

4°. Die dielektrische Anisotropie.

5°. Das Auftreten eines permanenten Dipolmomentes des Schwarmes.

Die Orientierung der Schwärme kann herbeigeführt werden;

1°. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes.

2°. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes.

3°. Durch Wirkungen der Wand.

Das Mass der Ordnung können wir feststellen durch Messung:

1°. Der Änderungen in der optischen Durchlässigkeit.

3°. Der Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit.

3°. Der Änderungen in der Dielektrizitätskonstante, und überdies

4°. Mit Hilfe von Röntgendiagrammen, oder

5°. Durch Kontrolle, ob noch eine weitere Orientierung durch andere Ursachen möglich ist.

Die optische Anisotropie ist derart, dass der Schwarm in seinem optischen Verhalten gleichwertig ist mit einem einachsigen Kristall, und insbesondere eine Doppelbrechung zeigt. Liegen die Schwärme im ungeordneten Zustand, so wird ein auffallender Lichtstrahl eine Zerstreuung durch unregelmässige Doppelbrechung erfahren, und diese Zerstreuung ist, wie BOSE (5) schon vermutete, die Ursache der bekannten Erscheinung der Trübung der kristallinisch-flüssigen Schmelze. Das Problem kann mathematisch eingekleidet werden durch Anwendung der Theorie, die ORNSTEIN und ZERNIKE (6) für die Brechungszerstreuung gegeben haben, die nach der Annahme von JULIUS in der Sonnenatmosphäre auftritt. Eine experimentelle Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anwendung wurde von Frl. RIWLIN (7, 8) gegeben.

Parallelrichtung der Schwärme durch ein Magnetfeld oder durch Wandwirkung hat denn auch eine Abnahme der Trübung zur Folge (7-10); bei hinreichende Ordnung nimmt das Präparat denn auch makroskopisch die optischen Eigenschaften eines einachsigen Kristalles an (9, 11). Daraus geht hervor, dass die Durchlässigkeit des Präparates ein Mass für die Orientierung der Schwärme ist.

Auf der Anisotropie der magnetischen Permeabilität des Schwarmes (12, 13) beruht die Möglichkeit, mittels eines magnetischen Feldes eine Orientierung der Schwärme herbeizuführen. Eine

früher von ORNSTEIN (14) gemachte Annahme, dass hierbei ein permanenter magnetischer Dipol auftreten würde, hat sich durch die Untersuchungen von FREEDERICKSZ und REPIEWA (12) und von v. WIJK (11) als unzutreffend herausgestellt. Die Schwärme stellen sich mit ihren Achsen den magnetischen Kraftlinien parallel (15, 10, 9).

Die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit kann eine orientierende Wirkung des elektrischen Feldes zur Folge haben. Die dabei auftretenden Drehmomente sind aber, wie eine nähere Berechnung zeigt (Seite 61), viel zu klein, um einen messbaren Effekt zu verursachen. Sind die Schwärme aber orientiert, so ist das Präparat auch hinsichtlich seiner Leitfähigkeit anisotrop geworden (16, 17): die Leitfähigkeit hat in der Richtung der Hauptachsen zu-, in den dazu senkrechten Richtungen abgenommen. Man kann also auch die Änderungen in der Leitfähigkeit benutzen, um Orientierung der Schwärme nachzuweisen.

Die dielektrische Anisotropie, die erst messbar wird, wenn die Schwärme orientiert sind (17), hat die Tendenz, die Schwärme senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien zu orientieren (ϵ ist nämlich am kleinsten in der Richtung der Hauptachsen, wie sowohl von KAST (17) als von JEZEWSKI (18, 19) gezeigt worden ist). Dass beim Anlegen eines elektrischen Feldes die Schwärme sich nicht senkrecht, sondern parallel zu den Kraftlinien einstellen (18, 4), deutet auf das Auftreten eines permanenten Dipolmomentes des Schwarmes hin, dessen Einfluss den des induzierten Dipolmomentes bei allen gebrauchten Feldstärken noch weit übersteigt. Auch bei Wechselfeldern niedriger Frequenz sollte nach KAST (4) der Einfluss dieses permanenten Dipolmomentes noch vorherrschen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass in dünnen Schichten eine störende Wirkung der Wand (Orientierung parallel zur Wand) auftritt. Sehr deutlich zeigt sich diese Erscheinung beim Ein- und Ausschalten eines Magnetfeldes (10, 20) und beim Studium der optischen Erscheinungen im Magnetfeld (11). Bei vielen anderen Versuchen tritt der Wandeeinfluss als störende Nebenerscheinung auf. Die Wirkung kann beeinflusst werden durch chemische Behandlung der Wand (21, 11).

Das Verhalten in Wechselfeldern.

Alle bis jetzt genannten Betrachtungen beziehen sich auf stationäre magnetische und elektrische Felder, eventuell auch auf Wechselfelder genügend niedriger Frequenz. Die Tatsache, dass nach dem Ausschalten eines Magnetfeldes der alte, ungeordnete Zustand erst nach längerer Zeit wieder erreicht wird (22,10), und die Bemerkung SVEDBERGS (16), dass nach dem Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes von einigen Perioden pro Sek. die Leitfähigkeit erst nach längerer Zeit ihren konstanten Endwert annimmt, beweisen schon, dass die Orientierung und die Desorientierung der Schwärme unter Umständen sehr langsam vor sich gehen können, sodass wir nur bei äusserst niedrigen Frequenzen die angeführten statischen Betrachtungen ohne Gefahr anwenden dürfen. Bei den von SVEDBERG (16) benutzten Frequenzen ist dies vielleicht schon nicht mehr erlaubt.

Wählt man nun die Frequenz eines elektrischen oder magnetischen Feldes so hoch, dass die Einstellzeit der Schwärme sehr gross ist im Vergleich zu der halben Schwingungszeit, so wird das Verhalten der Schwärme dadurch bestimmt werden, ob die richtende Wirkung des Feldes polaren oder apolaren Charakter hat, d.h. ob Umkehrung der Feldrichtung auch eine Umkehrung des orientierenden Momentes mit sich bringt, oder nicht.

Bei polaren Effekten wird die Wirkung in zwei aufeinanderfolgenden Halbperioden entgegengesetzt sein, sodass ein Richten des Schwarmes nicht möglich ist. Bei apolaren Effekten dagegen werden die Einflüsse in zwei aufeinanderfolgenden Halbperioden sich verstärken; die Schwärme werden also auch bei den höchsten Frequenzen allmählich orientiert werden, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der richtenden Wirkung und der desorientierenden Wärmebewegung eingestellt hat.

Die orientierende Wirkung des magnetischen Feldes wird durch die Anisotropie der magnetischen Permeabilität verursacht, also durch einen apolaren Effekt; beim elektrischen Felde treten sowohl polare (permanentes Dipolmoment) als apolare Effekte (dielektrische Anisotropie, Anisotropie der Leitfähigkeit) auf; bei hohen Frequenzen wird der Zustand dadurch erheblich komplizierter.

Die Röntgenaufnahmen von Kast.

Die wichtigsten Untersuchungen über das Verhalten der Schwärme in elektrischen Wechselfeldern sind die von KAST (4) angestellten Versuche, wobei Debye-Scherrer-Diagramme an einem *p*-Azoxyanisol-Präparat, das unter Einwirkung eines elektrischen Gleichspannungsfeldes oder eines Wechselfeldes von 50-600.000 Hertz (650 Volt/cm) stand. Die Röntgenstrahlen durchliefen dabei das Präparat senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien. Aus dem Röntgendiagramm kann man ersehen, ob eine Orientierung vorhanden ist, und welche Richtung sie hat (parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien).

KAST kommt nun zu folgenden Resultaten:

a. Bei Gleichspannung entsteht Orientierung in der Richtung der Kraftlinien, auch bei den höchsten verwendeten Spannungen (7200 Volt/cm).

b. Bei Wechselfspannung von 50-25000 Hertz tritt die gleiche Erscheinung auf.

c. Oberhalb 25000 Hertz wird die Parallelorientierung immer weniger ausgeprägt, bis sie bei etwa 300.000 Hertz vollständig verschwindet, sodass überhaupt keine Orientierung mehr nachzuweisen ist.

d. Oberhalb 300.000 Hertz tritt eine Querorientierung auf, die bei wachsender Frequenz immer stärker wird.

KAST gibt nun die folgende Deutung dieser Erscheinungen: Zwischen 50 und 25000 Hertz überwiegt, wie bei Gleichspannung, der Einfluss des permanenten Dipolmomentes, sodass die Schwärme wegen des polaren Charakters dieses Effektes gezwungen sind, in jeder Halbperiode ihre Richtung einmal um 180° zu ändern.

Da die Diagramme zeigen, dass die Schwärme während des grössten Teiles der Schwingungszeit orientiert sind, so müssen wir annehmen, dass in diesem Frequenzgebiet die halbe Schwingungszeit noch gross ist im Vergleich zu der Zeit, die die Schwärme zum Umklappen brauchen.

Oberhalb 25000 Hertz werden nun diese Zeiten von der gleichen Grössenordnung; bei 300.000 Hertz sind sie genau gleich, sodass die Schwärme dauernd in Bewegung sind, und dadurch keine Orientierung mehr auf dem Röntgenbild erkennen lassen. Die Phasenverschiebung zwischen Feld und Einstellrichtung der Schwärme hat bei dieser kritischen Frequenz den Wert 90° .

Oberhalb 300.000 Hertz sind die Schwärme nicht mehr im-

stande, mitzudrehen. Die bei diesen hohen Frequenzen auftretende Quereinstellung muss also notwendig einem anderen, und zwar apolaren Effekte zugeschrieben werden. Die nächstliegende Annahme ist, dass dieser Effekt die dielektrische Anisotropie ist, die bei niedrigen Frequenzen von der Wirkung des permanenten Dipolmomentes übertroffen wird. Die Schwärme können jetzt nur noch kleine Schwingungen um die neue Gleichgewichtslage (senkrecht zu den Kraftlinien) machen. Bei wachsender Frequenz wird die Amplitude dieser Schwingungen kleiner, und dadurch die Orientierung immer vollständiger.

Schliesslich zeigt KAST noch (23), dass die Lage der auftretenden kritischen Frequenz stark beeinflusst wird von dem Azoisolgehalt des Präparates, dagegen unabhängig ist von der Grösse der Leitfähigkeit.

II. DIE VERLUSTMESSUNGEN AN *p*-AZOXYANISOL.

Ist die von KAST (4) gegebene Deutung seiner Röntgendiagramme richtig, so muss die kritische Frequenz sich auch bei Messung des dielektrischen Verlustes als Funktion der Frequenz bemerkbar machen.

Erstens muss der Übergang von Parallelorientierung zu Querorientierung von einer Abnahme der Leitfähigkeit (16) begleitet sein, und zweitens muss in der Nähe der kritischen Frequenz, wo nach der Auffassung von KAST die Phasenverschiebung zwischen Feld und Schwarm 90° ist, eine maximale Energieübertragung zwischen Feld und Schwarm auftreten. Beide Effekte zusammen müssen jedenfalls eine Unregelmässigkeit in der Kurve verursachen, die die Abhängigkeit von Verlust und Frequenz angibt.

Um dies zu kontrollieren, wurden bei Frequenzen zwischen $4 \cdot 10^3$ und $3 \cdot 10^6$ Hertz Verlustmessungen an *p*-Azoxyanisol angestellt.

Die Messmethode.

Wir verwendeten die Methode, die von WEYERS (24) angegeben und von ihm für feste Dielektrika benutzt wurde, und u.a. auch von HIDDINK (25) bei der Messung von Verlusten in Ölen gebraucht wurde.

Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Ein Resonanzkreis ist mit einem Generator so lose gekoppelt, dass keine Rückwirkung auf den Generator zu befürchten ist.

Zu dem Resonanzkreis kann der Messkondensator, der das zu messende Präparat enthält, parallel geschaltet werden.

Wir bezeichnen mit:

δ den gesuchten Verlustwinkel (Komplement des Phasenwinkels zwischen Stromstärke und Spannung).

V_1 die Spannung die zwischen den beiden Belegungen des Drehkondensators auftritt, wenn der Resonanzkreis auf maximale Spannung abgestimmt ist, während der Messkondensator noch nicht parallel geschaltet ist.

V_2 die gleiche Spannung nach Einschaltung des Messkondensators und erneuter Abstimmung.

C_1 die Kapazität des Drehkondensators bei der ersten Abstimmung.

C_2 die Kapazität des Drehkondensators bei der zweiten Abstimmung.

ΔC den Betrag um den man bei der ersten Abstimmung die Kapazität des Drehkondensators ändern muss, um die Spannung V_1 auf $\frac{V_1}{V_2}$ herabzusetzen.

Dann gilt die folgende Beziehung:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} \quad (1)$$

WEYERS hat keine Ableitung dieser Beziehung gegeben, während in der Berechnung von HIDDINK (25) einige unnötigen Vernachlässigungen gemacht werden, durch die die Anwendungsmöglichkeit der Methode scheinbar beschränkt wird.

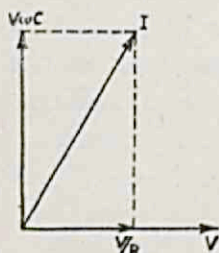


Fig. 1.

Wir wollen darum hier eine strenge Herleitung der Beziehung geben. Wir dürfen den Verlustkondensator als eine verlustfreie Kapazität C betrachten, mit parallelgeschaltetem Ohmschem Widerstand R , so dass wir (Fig. 1) den durch den Kondensator fließenden Strom I in die zwei zu einander senkrechten Komponenten V/R und $V\omega C$ zerlegen können. Aus der bekannten Vektorfigur sehen wir:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I}{\omega RC} \quad (2)$$

Wir betrachten nun einen Schwingungskreis, der sich zusammensetzt aus einem Kondensator C mit Verlust R , und einer

Selbstinduktion L mit Ohmschem Widerstand R' (Fig. 2). Wir bezeichnen mit V die EMK welche auf L induziert wird, und mit A die Spannung welche infolgedessen zwischen den beiden Enden von C entsteht.

Die auftretenden Widerstände schreiben wir in komplexer Form, wobei also der Modul das Verhältnis zwischen den Maximalwerten von Spannung und Stromstärke, das Argument die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom angibt.

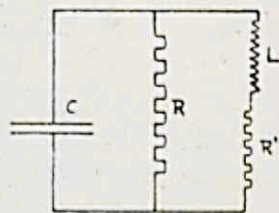


Fig. 2.

Sind \mathcal{Z}_1 und \mathcal{Z}_2 die Impedanzen von $(C+R)$ und $(L+R')$, dann können wir direkt schreiben:

$$A = \frac{\mathcal{Z}_1 V}{\mathcal{Z}_1 + \mathcal{Z}_2} \text{ worin } \mathcal{Z}_1 = \left(\frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1} \text{ und } \mathcal{Z}_2 = R' + i\omega L \text{ ist.}$$

Nehmen wir nun von beiden Gliedern den Absolutwert, so finden wir:

$$|A|^2 = V^2 \left\{ \left(\frac{R'}{R} - \omega^2 LC + 1 \right)^2 + \left(\omega CR' + \frac{\omega L}{R} \right)^2 \right\}^{-1} \quad (3)$$

Durch Änderung von C wird nun die Amplitude $|A|$ maximal gemacht. Hierzu muss:

$$\frac{\partial}{\partial C} \left\{ \left(\frac{R'}{R} - \omega^2 LC + 1 \right)^2 + \left(\omega CR' + \frac{\omega L}{R} \right)^2 \right\} = 0$$

gemacht werden, woraus hervorgeht:

$$C = \frac{L}{(R')^2 + \omega^2 L^2} = \frac{L}{\mathcal{Z}^2}$$

wenn $|\mathcal{Z}_2| = \mathcal{Z}$ gesetzt wird.

Durch Einsetzen in (3) ergibt sich für den Maximalwert von $|A|$:

$$|A| = \frac{V \mathcal{Z} R}{\mathcal{Z}^2 + R R'}$$

Wenden wir dieses Resultat auf unsere Messmethode an und bezeichnen wir den Ohmschen Widerstand des Drehkondensators mit R_1 , den gesamten Ohmschen Widerstand von Drehkondensator und Messkondensator mit R_2 , so finden wir:

$$V_1 = \frac{V \mathcal{Z} R_1}{\mathcal{Z}^2 + R_1 R'} \quad V_2 = \frac{V \mathcal{Z} R_2}{\mathcal{Z}^2 + R_2 R'}$$

und

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2} = \frac{R_1 - R_2}{R_2} \frac{\mathcal{Z}^2}{\mathcal{Z}^2 + R_1 R'}$$

ΔC ergibt sich aus der Bedingung:

$$\left\{ \frac{R'}{R_1} - \omega^2 L (C + \Delta C) + 1 \right\}^2 + \left\{ \omega R' (C + \Delta C) + \frac{\omega L}{R_1} \right\}^2 =$$

$$2 \left\{ \left(\frac{R'}{R_1} - \omega^2 L C + 1 \right)^2 + \left(\omega R' C + \frac{\omega L}{R_1} \right)^2 \right\}$$

Setzen wir hierin $C = \frac{L}{Z^2}$ so folgt:

$$\Delta C = \pm \frac{Z^2 + R_1 R'}{\omega R_1 Z^2}$$

und weiter:

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} = \frac{1}{\omega (C_1 - C_2)} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \dots \dots (4)$$

Nun ist $\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R}$ die Leitfähigkeit, und $C_1 - C_2 = C$ die Kapazität des Messkondensators; damit geht (4) in die Formel (1):

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} = \frac{1}{\omega R C} = \operatorname{tg} \delta \quad \text{über.}$$

Aus der Herleitung geht hervor, dass die Formel auch dann noch richtig ist, wenn der Drehkondensator mit Zubehör (Voltmeter, Isolation der Drahtdurchführungen, usw.) nicht ganz verlustfrei ist. Ein erheblicher Verlust in diesen Teilen würde die Methode allerdings sehr unempfindlich machen.

Wenn sehr kleine Verluste gemessen werden sollen, ist es nicht immer möglich, den Verlust in der Apparatur im Verhältnis zu dem zu messenden Verlust klein zu halten. In diesem Fall ist es wichtig, dass die Erfüllung der von HIDDINK (25) geforderten Bedingung $R_1 \gg R_2$ nicht notwendig ist.

Es muss natürlich verlangt werden, dass $\frac{1}{R_1}$ unabhängig sei von der Kondensatoreinstellung und der Grösse der Spannung (ein Verlust, der die letzte Bedingung nicht erfüllt, entsteht z.B. durch das Fließen eines Gitterstromes, wenn wir mit einem Triodevoltmeter eine zu hohe Spannung messen wollen!).

Beschreibung der Apparatur (Fig. 3).

Als Generator wurde eine Philips Triode TB 04/10 mit Rückkoppelung zwischen Gitter- und Anodenkreis gewählt. Als Selbstinduktionen wurden Spulen von 25–1000 Windungen ver-

wendet, als Kapazitäten vier unveränderliche Kondensatoren von je 5000 cm, und ein variabler Kondensator von 500 cm. Die Kondensatoren konnten auf vielerlei Weisen hinter- oder nebeneinander geschaltet werden, sodass Kapazitäten von 100 bis 20000 cm zur Verfügung standen.

Der Resonanzkreis setzt sich zusammen aus einem Drehkondensator D von 2000 cm, mit einem kleinen parallelgeschalteten Kondensator F (zum Feinregulieren), beide mit verteilten

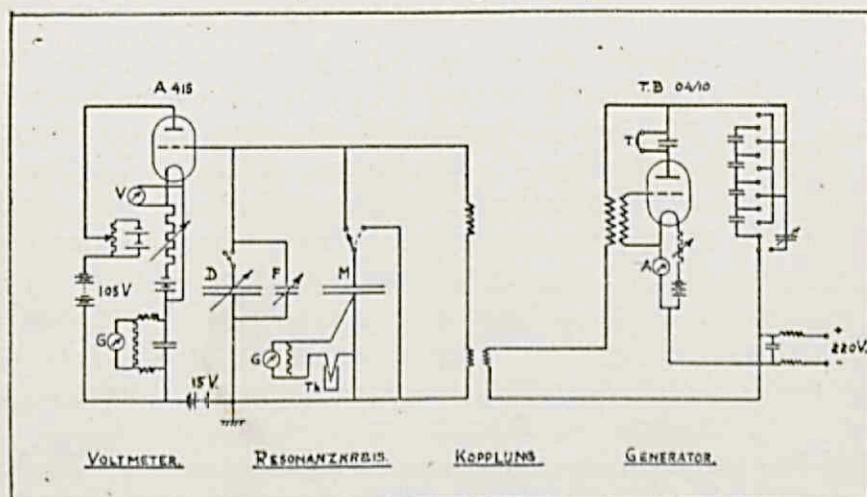


Fig. 3. Die Schwingungsapparatur.

Skalen, dem Messkondensator (M) mit dem flüssig-kristallinen Präparat, und auswechselbaren Spulen von 1 bis 1500 Windungen.

Zur Messung der Spannung auf dem Resonanzkreis war ein möglichst verlustfreies und sehr empfindliches Instrument notwendig, dessen Anweisung ausserdem unabhängig von der verwendeten Frequenz sein musste. Die Bedingungen wurden am besten erfüllt durch ein Triodenvoltmeter. Verwendet wurde eine Philips Triode A 415, mit 105 Volt Anodenspannung, -15 Volt Gitterspannung, und 3,9 Volt Heizspannung. Die gemessenen Spannungen überstiegen niemals eine Effektivspannung von 7 Volt: es bestand also keine Gefahr für Gitterströme.

Die Anodenströme wurden mit einem MOLL-Galvanometer gemessen, gewöhnlich mit einem Nebenschluss, der die Empfindlichkeit im Verhältnis 1:10 herabsetzte. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, wurden an dem Nebenschluss noch zwei kleine Drosselspulen und ein Blockkondensator angebracht; dies war notwendig, weil

sonst das Shunt-Verhältnis bei sehr hohen Frequenzen nicht mehr richtig blieb.

Als Messkondensator verwendeten wir anfänglich einen Zylinderkondensator, dessen Konstruktion aus Fig. 4 ersichtlich ist. Das äussere Messinggefäss bildete die eine Belegung; die zweite bestand aus einem Messinghohlzylinder, der mittels eines Quarzrohres isoliert war. Das Quarzrohr war unten in eine Spitze ausgezogen, die in einer Bohrung im Boden des Gefässes ruhte und für eine genaue Zentrierung des Ganzen sorgte. Oben wurde das Quarzrohr mit einem aufgeschraubten, ebenfalls aus Messing bestehenden Deckel in der richtigen Stellung gehalten. Der eine Anschluss befand sich am Deckel, der andere wurde durch das Quarzrohr nach aussen geführt. Der Plattenabstand betrug $\frac{1}{2}$ mm, Länge und Querschnitt des inneren Zylinders waren 40 und 19 mm. Um eine Reduktion des *p*-Azoxyanisols möglichst zu vermeiden, wurden die Oberflächen der Belegungen vergoldet.

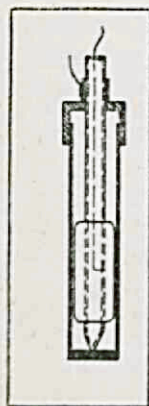


Fig. 4.
Der Zylinderkondensator.

Bei den späteren Untersuchungen wurde ein anderer Kondensator verwendet (Fig. 5) der aus einem zylindrischen Glasgefäss mit zwei Platinelektroden bestand. Die untere Platinplatte wurde durch eine schwere Platindurchführung in der richtigen Stellung gehalten, während an der anderen Platte ein Glasrohr angeschmolzen war, das oben mit einem Korken festgehalten wurde, und das gleichzeitig als Durchführung für die beiden Drähte eines an der Kondensatorplatte angelöteten Thermoelementes diente.

Die Stromzuführungen des Kondensators befanden sich an der unteren Platindurchführung und an einem der Drähte des Thermoelementes. Das Thermoelement war so montiert, dass die untersuchte Substanz nur mit Glas und Platin in Berührung kam.

Beide Kondensatoren wurden in einem zylindrischen elektrischen Ofen aufgestellt, dessen aus Kupfer bestehende Innenwand geerdet war, und somit gleichzeitig eine elektrische Abschirmung des Kondensators bildete.

Bei Verwendung des Messingkondensators wurde der Raum

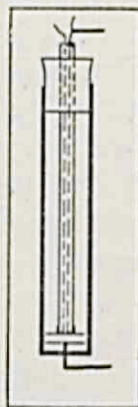


Fig. 5.
Der Platin-kondensator.

zwischen Kondensatorgefäß und Ofenwand mit Öl gefüllt; die Temperatur im Ölbad wurde gemessen. Der Kondensator wurde derart geschaltet, dass auch das äussere Kondensatorgefäß geerdet war; eventuelle Ölverluste konnten also nicht störend wirken.

Bei Verwendung des Platinkondensators wurde kein Öl verwendet. Die Temperatur wurde gemessen mit dem angelöteten Thermoelement, dessen zweite Lötstelle (Th in Fig. 3) sich in einem kleinen, mit Öl gefüllten elektrischen Hilfsofen befand, in dem die Temperatur mit einem Thermometer auf $1/10^\circ$ genau abgelesen werden konnte. Die obere Kondensatorplatte war geerdet, damit auch der Hilfsofen, das zugehörige Galvanometer, usw. sich nicht auf Hochfrequenzpotential gegen Erde befanden. Der Plattenabstand konnte geändert werden; er betrug gewöhnlich 1 mm.

Der Platinkondensator hatte den Vorteil, dass er unempfindlich für chemische Einwirkungen und leicht zu reinigen war, dass die Temperatur viel besser gemessen, und kleinere Mengen *p*-Azoxyanisol verwendet werden konnten. Der einzige Nachteil war, dass die Kapazität für unsere Zwecke etwas zu klein war.

Zur Vermeidung äusserer Störungen und unerwünschter Kopplungen wurden die verschiedenen Teile der Apparatur mittels geerdeter Blechkästen abgeschirmt, während die Verbindungen zwischen Generator und Empfänger in geerdeten Metallröhren verlegt wurden.

Eichung der Apparatur.

Zur Eichung des Voltmeters verwendeten wir eine Spannung von 15 Volt/500 Hertz, von der wir mit Hilfe zweier Präzisionswiderstandskasten WW einen genau messbaren Teil abzweigen konnten (Fig. 6). Die Totalspannung auf WW , die nicht mit so grosser Genauigkeit bestimmt zu werden brauchte wie das Spannungsverhältnis (weil in (1) nur das Verhältnis zweier Spannungen auftritt), wurde durch den durch WW fliessenden Strom mittels eines mit Gleichstrom geeichten Vakuumthermokreuzes Tk gemessen.

Bei der Eichung wurden die Widerstände WW so geändert, dass ihre Summe immer gleich 1000Ω blieb. Die Frequenz 500 wurde gewählt, weil die zur Verfügung stehende 50 Per. Spannung nicht genügend konstant war.

Bei Benutzung des Voltmeters mussten Heiz-, Anoden- und

Gitterspannung genau auf den gleichen Wert gebracht werden wie bei der Eichung. Die Heizspannung wurde immer auf 3,9 Volt gebracht; eine Abnahme der Anodenspannung wurde mit

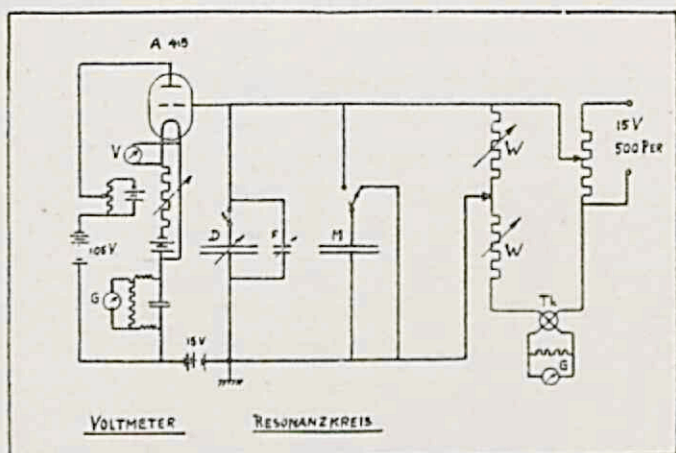


Fig. 6. Eichung des Voltmeters.

Akkumulator und Potentiometer kompensiert, wie aus Fig. 3 und 6 ersichtlich ist. Als Kriterium bei der Einstellung der Anodenspannung diente der Anodenstrom bei bestimmter Heiz- und Gitterspannung.

Um die höchstmögliche Präzision zu erreichen, musste die Eichung ungefähr zweimal im Monat wiederholt werden; es zeigten sich dann kleine Verschiebungen der Eichungskurve infolge der Abnahme der Gitterspannung.

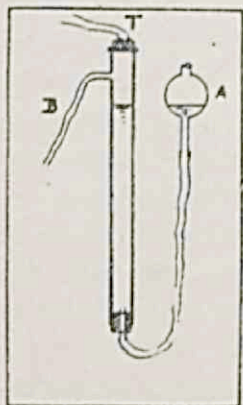


Fig. 7. Resonanzrohr

Zweitens müssen die Frequenzen bestimmt werden. Hierzu wurde bei verschiedenen Spulenkombinationen die Beziehung zwischen Frequenz und Stellung der Kondensatoren D und F (Fig. 3) bei ausgeschaltetem Messkondensator M festgelegt.

Im hörbaren Frequenzgebiet haben wir die Frequenzen mit einem Resonanzrohr bestimmt (Fig. 7); T ist ein, auch in Fig. 3 angegebenes, Telefon, A ein Gefäß zum Heben und Senken des Wasserniveaus, B ein Gummischlauch durch den man die hierbei auftretenden Intensitätsmaxima und -minima hören kann. Die Höhe des Niveaus wurde an einer mm-Skala abgelesen; die Gesamtlänge des Resonanzrohres

betrug 60 cm. Wir konnten auf diese Weise eine ziemlich grosse Zahl Maxima und Minima zählen, und so die Wellenlänge und damit auch die Frequenz mit einer Genauigkeit von ungefähr $\frac{1}{2}\%$ bestimmen. Die Schallgeschwindigkeit musste hierbei auf Zimmertemperatur umgerechnet werden.

Die Rückkoppelung im Generator musste so locker wie möglich sein, weil sonst starke Oberschwingungen auftraten, die das Hören der Maxima ausserordentlich erschwerten.

In der beschriebenen Weise wurde der Resonanzkreis mit Frequenzen von 2000 bis 15000 Hertz geeicht.

Bei der weiteren Eichung haben wir die Oberschwingungen benutzt. Der Generator wurde hierzu erst auf eine schon bekannte, hörbare Frequenz gebracht, wobei die Rückkoppelung sehr fest gemacht wurde, damit die Oberschwingungen in genügender Intensität auftraten; der Resonanzkreis wurde nun mit Hilfe des Triodenvoltmeters auf die verschiedenen Oberschwingungen der hörbaren Frequenz abgestimmt (man konnte bis zu der 20. bis 25. Oberschwingung gehen). Nachher wurde eine der neugefundenen, oberhalb der Gehörgrenze liegenden Frequenzen in der gleichen Weise als Grundschwingung benutzt, um mit Hilfe ihrer Oberschwingungen den Resonanzkreis weiter zu eichen, usw.

Bei den höchsten Frequenzen konnte man verschiedene Grundfrequenzen als Ausgangspunkt wählen und die erhaltenen Resultate vergleichen. Bei derartigen Kontrollmessungen stellte sich heraus, dass auf diese Weise im ganzen Frequenzgebiet von 2000 bis 10^7 Hertz eine Genauigkeit von 1% erreicht war.

Bei den höchsten Frequenzen wurde der Drehkondensator D abgeschaltet und nur der kleine Kondensator F (Fig. 3) benutzt, der bei allen anderen Frequenzen auf Null gestellt wurde.

Zur leichteren Orientierung wurden die Frequenzen bei verschiedenen Spulen und Kondensatoren im Generator in einer Tabelle zusammengestellt. Weil die Frequenz sich aber sowohl mit der Heiz- und Anodenspannung als auch mit der Rückkoppelung änderte, musste für die genaue Frequenzbestimmung immer die Eichung des Resonanzkreises benutzt werden.

Die Messungen.

Die nächstliegende Methode zur Auffindung der kritischen Frequenzen besteht darin, bei konstanter Temperatur (zwischen 118° und 134°) $\lg \delta$ als Funktion der Frequenz zu messen. Wir wollen diese Methode mit Methode I bezeichnen.

Da die kritische Frequenz sich sehr stark mit der Temperatur verschiebt, ist es auch möglich mit konstanter Frequenz zu arbeiten, und durch Messung von $\tan \delta$ als Funktion der Temperatur diejenige Temperatur zu bestimmen, bei der die benutzte Frequenz gerade die kritische ist. (Methode II).

Ein Vorteil der Methode II ist es, dass wir uns dabei auf Spannungsmessungen beschränken können, da ΔC unabhängig von der Temperatur ist, und dies in erster Annäherung auch für $C_1 - C_2$ gilt. Weil gerade bei der Messung von ΔC die grössten Fehler auftreten, wird die Genauigkeit dadurch erheblich gesteigert. Auch die Frequenz braucht nicht so genau bekannt zu sein wie bei Methode I.

Die Nachteile der Methode II liegen in der weniger sicheren Temperaturmessung, und in der starken Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, die das Auffinden eines eventuellen Maximums sehr erschwert.

Eine Messreihe nach Methode I verläuft nun folgendermassen: Nachdem das Präparat auf konstante Temperatur gebracht, der Generator eingeschaltet und der Messkondensator abgeschaltet worden ist, wird Kondensator F auf Null gestellt und mit Kondensator D auf maximale Spannung eingestellt. Die Eichung gibt sofort die benutzte Frequenz. Die Koppelung wird nun so reguliert, dass die Spannung auf dem Drehkondensator etwa 6 Volt beträgt.

Wir können auf zweierlei Weisen kontrollieren ob keine zu starke Rückwirkung vom Resonator auf den Generator besteht, nämlich entweder dadurch dass wir prüfen ob ΔC unabhängig von der Stärke der Koppelung ist, oder indem wir kontrollieren ob C_1 sich nicht mit der Koppelung ändert. Die erste Methode ist die empfindlichere. Es stellte sich heraus, dass bei den gebrauchten Spulenkombinationen die Rückwirkung bei $V_1 \sim 6$ Volt schon völlig zu vernachlässigen war.

Nun werden V_1 und V_2 möglichst genau gemessen, wobei der Drehkondensator so eingestellt wird, dass wir durch Variation des kleinen Kondensators F sowohl ohne als mit parallelgeschaltetem Messkondensator die Abstimmung erreichen können. ΔC und $C_1 - C_2$ werden mit dem Kondensator F bestimmt, und zwar ΔC (das gewöhnlich erheblich kleiner war als $C_1 - C_2$) durch Einstellung auf $C_1 - \Delta C$ und $C_1 + \Delta C$, wodurch die Genauigkeit erheblich besser wird als bei Einstellung auf C_1 und $C_1 + \Delta C$.

Weil in (1) nur das Verhältnis von ΔC und $C_1 - C_2$ eingeht, braucht der kleine Kondensator nicht absolut geeicht zu werden. Es wurde festgestellt, dass die Kapazität des kleinen Kondensators sich über etwa $\frac{3}{4}$ seines Messbereiches innerhalb der Fehlergrenzen linear mit der Ablesung änderte, sodass in diesem Gebiet die Kapazitäten direkt in Skalenteilen ausgedrückt werden konnten.

Aus der Beziehung $tg \delta = \frac{1}{\omega R C}$ geht hervor, dass $tg \delta$ mit wachsender Frequenz schnell abnimmt, und aus (1) sehen wir, dass daher das Produkt $(V_1 - V_2) \Delta C$ bei hohen Frequenzen sehr klein, bei niedrigen Frequenzen sehr gross wird. Während dieses Produkt nicht geändert werden kann, ist es möglich das Verhältnis von $V_1 - V_2$ und ΔC durch passende Wahl der Spulen zu beeinflussen: wählt man die Spulen grösser, so wird ΔC kleiner und $V_1 - V_2$ grösser, und umgekehrt. Durch eine günstige Wahl der Spulen kann man daher bei sehr hohen Frequenzen die Genauigkeit erheblich steigern und bei sehr niedrigen Frequenzen dafür sorgen, dass sowohl $V_1 - V_2$ als auch ΔC noch innerhalb des Messbereiches der Apparatur liegen.

Die Methode I kann folgendermassen verfeinert werden: Da wir eine kleine Abweichung der Kurve $tg \delta = f(\omega)$ gegenüber $tg \delta = K \cdot \frac{1}{\omega}$ suchen, wird die Methode sehr viel empfindlicher werden, wenn wir den Verlust des Präparates direkt vergleichen mit dem Verlust eines verlustfreien Kondensators mit einem parallelgeschalteten Ohmschen Widerstand. Der Verlust $tg \delta_0$ der letzten Kombination sollte dem Gesetz $tg \delta_0 (\cdot) \frac{1}{\omega}$ streng folgen.

Fig. 8 gibt das Schema dieser Messmethode. Als verlustfreier

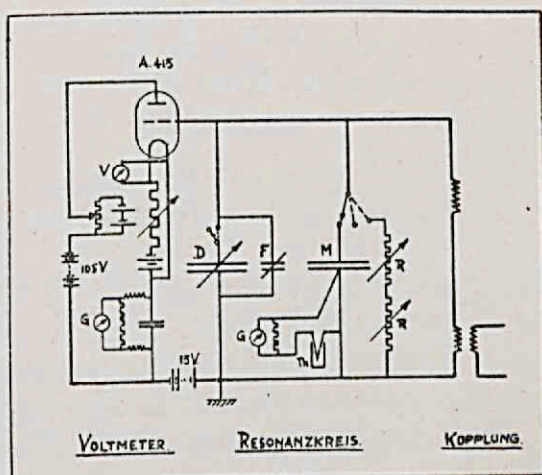


Fig. 8. Messung mit Vergleichswiderständen.

Kondensator wurde einfach ein Teil des Drehkondensators D benutzt, als parallelgeschalteter Verlustwiderstand wurden zwei hochohmige „Royalty“ Regulierwiderstände RR von $5 \cdot 10^4$ und $5 \cdot 10^5$ Ohm verwendet.

Wir müssen nun drei Spannungen messen:

V_1 , die Spannung ohne M und ohne RR ;

V_2 , die Spannung mit M , aber ohne RR ;

V_3 , die Spannung ohne M , aber mit RR eingeschaltet.

Die gesuchte Abweichung finden wir dann aus:

$$tg \delta - tg \delta_0 = \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} \left(\frac{V_1 - V_2}{V_2} - \frac{V_1 - V_3}{V_3} \right) = \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} \frac{V_1}{V_2 V_3} (V_3 - V_2)$$

Hieraus sieht man, dass die Genauigkeit von $tg \delta - tg \delta_0$ hauptsächlich bestimmt wird durch die Genauigkeit, mit der wir die kleine Differenz $V_3 - V_2$ bestimmen können, und weil V_3 und V_2 Grössen gleicher Art sind, die wir direkt nacheinander messen können, so wird die erreichte Genauigkeit auf diese Weise viel grösser sein als bei der ursprünglichen Methode I, bei der die Differenz:

$$tg \delta - tg \delta_0 = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} - \frac{n_0}{n} \left(\frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} \right)_0$$

bestimmt wird (worin n_0 eine weit von der kritischen Frequenz entfernte Frequenz ist).

Die Grösse von RR muss so gewählt werden, dass für sehr niedrige Frequenzen gilt: $V_3 - V_2 = 0$.

Die Schwierigkeit dieser Methode liegt in dem Auffinden von Widerständen RR , die wirklich dem Gesetz $tg \delta_0$ ($\therefore \frac{1}{n}$) streng folgen. Die gebrauchten Widerstände erfüllten diese Bedingung nicht gut. Vielleicht wären Flüssigkeitswiderstände besser dazu geeignet.

Bei Methode II ist, wie wir schon bemerkten, $\frac{V_1 - V_2}{V_2}$ die einzige Grösse, die sich erheblich mit der Temperatur ändert. Die Abnahme der Dielektrizitätskonstante ϵ mit steigender Temperatur können wir vernachlässigen, weil die Änderung klein, und ausserdem sehr gleichmässig ist, sodass sie beim Auffinden einer Unregelmässigkeit in der Verlustkurve nicht störend wirkt. Nun ist natürlich beim Übergang vom Zustand der Parallelorientierung zum Zustand der Querorientierung wohl eine kleine Zunahme von ϵ zu erwarten, aber diese ist prozentual ungefähr

10 mal so klein wie die erwartete Abnahme der Leitfähigkeit (16, 18), und kann daher ebenfalls vernachlässigt werden.

Die Temperaturmessung ist bei Methode II etwas schwieriger. Bei Verwendung des Platinkondensators ist eine genaue Feststellung der momentanen Temperatur leicht möglich, während bei nicht zu schneller Temperatursteigerung das Temperaturgleichgewicht durch die kleinen Abmessungen des Kondensators gesichert ist. Bei Verwendung des Zylinderkondensators muss die im Ölbad gemessene Temperatur korrigiert werden für den immer bestehenden Temperaturunterschied zwischen dem Öl und dem untersuchten Dielektrikum. Sorgen wir dafür, dass die Temperatur möglichst gleichmässig steigt, dann ist dieser Temperaturunterschied annähernd konstant und kann dadurch gefunden werden, dass wir den Unterschied bei 116° und 134° C. beobachten. Die beiden Punkte sind nämlich direkt in der Kurve zu finden, die $\operatorname{tg} \delta$ (oder $\frac{V_1 - V_2}{V_2}$) als Funktion von T

gibt. Beim Schmelzpunkt ändert sich der Verlust sprunghaft durch Zunahme der Ionenbeweglichkeit; beim Klärpunkt tritt ein Knick auf, weil der Temperaturkoeffizient in der isotropen Phase nur etwa halb so gross ist wie in der anisotropen Phase. Auf Fig. 11 ist dieser Knick deutlich zu sehen. Die Änderung beim Schmelzpunkt ist nicht zu sehen, weil bei fallender Temperatur gemessen wurde und eine starke Unterkühlung auftrat.

Um die Richtigkeit der Temperaturkorrektur zu prüfen können wir einmal bei steigender und einmal bei fallender Temperatur messen und sehen, ob die Kurven sich decken.

Ergebnisse.

Bei Benutzung der Methode I haben wir Maxima in den Verlustkurven bei Frequenzen gefunden, die gut mit den von KAST (4, 17) gefundenen kritischen Frequenzen übereinstimmen.

Fig. 9 illustriert den Charakter der gefundenen Kurven. Bei zwei verschiedenen Temperaturen ist hier die Grösse $\Delta \operatorname{tg} \delta$, d.h. der Unterschied zwischen dem gemessenen Wert von $\operatorname{tg} \delta$ und dem Wert, der sich auf Grund des Gesetzes $\operatorname{tg} \delta \propto \frac{1}{n}$ aus den bei sehr niedrigen Frequenzen gefundenen Verlustwerten berechnen lässt, als Funktion der Frequenz aufgetragen.

Obwohl die Streuung, zumal bei $T = 119,5^\circ$ C., recht gross ist, (wie auch zu erwarten ist: $\Delta \operatorname{tg} \delta$ macht nur einige Prozente

des totalen Verlustes aus) erkennt man doch ein deutliches Maximum, dessen Lage ziemlich genau festgelegt werden kann.

Wir machen auf zwei Tatsachen aufmerksam:

1°. Das Maximum verschiebt sich bei steigender Temperatur nach höheren Frequenzen.

2°. Bei den höchsten Frequenzen fällt $\Delta \lg \delta$ nicht wieder bis zum Nullwert zurück.

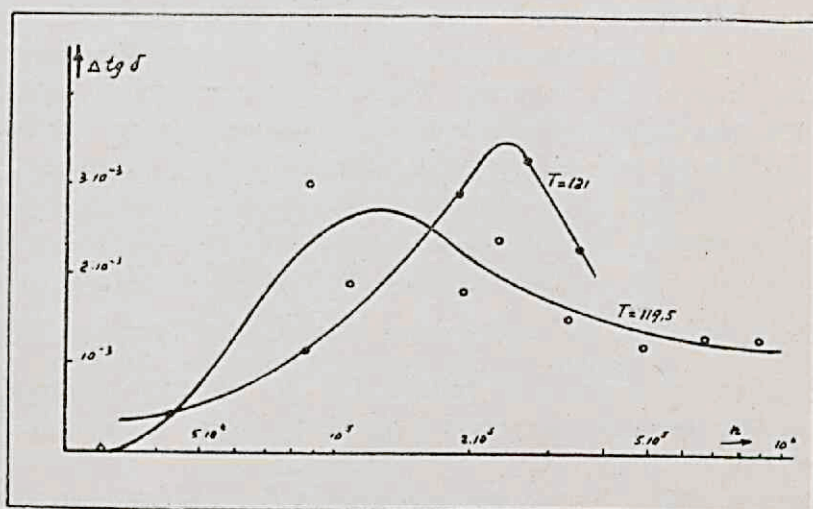


Fig. 9. Verlustmessung nach Methode I.

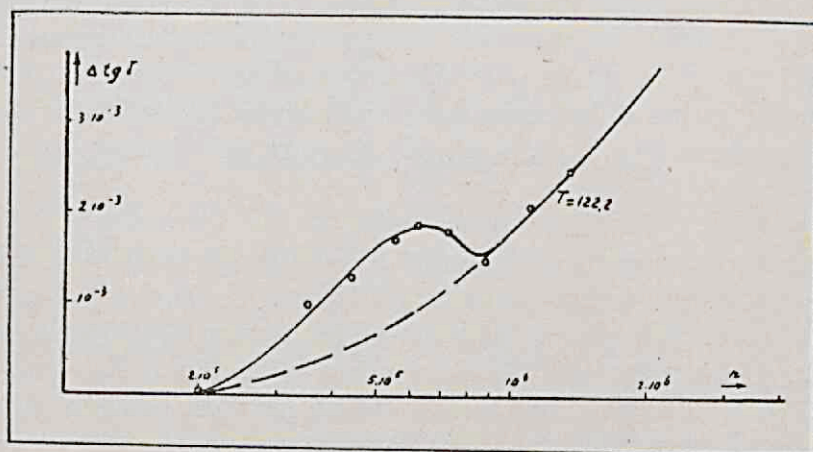


Fig. 10. Verlustmessung nach Methode I.

Beide Eigenschaften sind noch deutlicher ausgeprägt in Fig. 10, wo die entsprechende Kurve für $T = 122,2^\circ \text{C.}$ gezeichnet ist. Die Streuung ist hier kleiner, weil der relative Wert des Effektes mit steigender Temperatur wächst. Man sieht, dass sich dem

Maximum bei etwa $6 \cdot 10^5$ Hertz noch ein allgemeiner Anstieg überlagert, der bei etwa $2 \cdot 10^5$ Hertz beginnt, und bei den höchsten Frequenzen sehr stark wird.

Da dieser Anstieg sich auch bei anderen Temperaturen auf genau die gleiche Weise bemerkbar macht, glauben wir, dass hier ein Apparatfehler vorliegt, dessen Ursache wir jedoch nicht

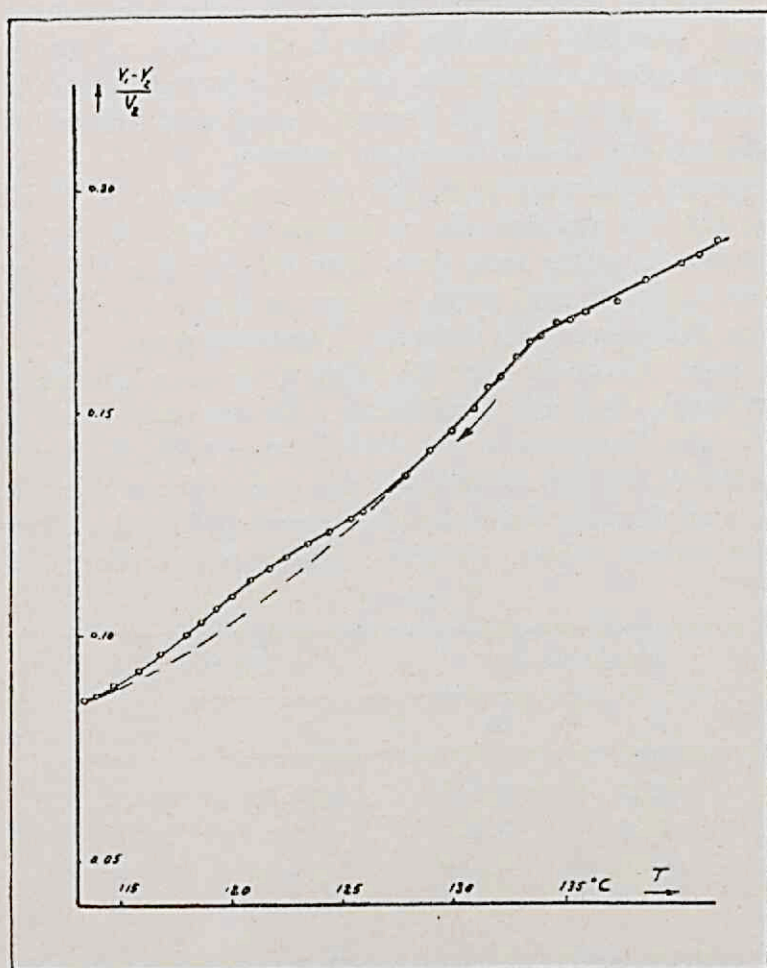


Fig. 11. Verlustmessung nach Methode II.

feststellen konnten. Zieht man diesen allgemeinen Anstieg (die gestrichelte Kurve von Fig. 10) von den Werten bei $119,5^\circ \text{C}$. ab, so erreicht $\Delta \lg \delta$ bei etwa $7 \cdot 10^5$ Hertz wieder den Nullwert.

Fig. 11 gibt ein Beispiel der mit Methode II erhaltenen Kurven. Die Kurve ist gemessen worden bei fallender Temperatur; die Frequenz betrug 325.000 Hertz. Es zeigt sich:

1°. Ein Knick beim Klärpunkt: der Temperaturkoeffizient ändert sich sprunghaft.

2°. Ein ganz flaches Maximum bei 121,5°C.

3°. Eine Unterkühlung: bei 113° C. ist das Präparat noch flüssig.

Aus dieser Figur sieht man deutlich die Vor- und Nachteile dieser Methode gegenüber Methode I, nämlich: sehr kleine Streuung; störende Wirkung durch die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Die Kurve ist mit dem Zylinderkondensator gemessen; die Temperaturen sind schon auf die oben angegebene Weise korrigiert worden.

Das flache Maximum tritt, wie wir annehmen, bei der Temperatur auf, bei welcher die gebrauchte Frequenz gerade die kritische ist. Es zeigte sich, dass diese Temperatur sich mit der Frequenz verschob und zwar, wie zu erwarten war, bei Steigerung der Frequenz nach höheren Temperaturen.

Eine gute Kontrolle der Richtigkeit unserer Überlegungen besteht darin, dass die Beziehung, die wir mit Methode II zwischen der Frequenz n und der Temperatur T_k des Maximums finden, die gleiche sein soll wie diejenige die wir mit Methode I zwischen der kritischen Frequenz n_k und der Temperatur T gefunden haben. Tabelle I gibt die gefundenen Werte:

TABELLE I.

Methode I		Methode II	
T	n_k	n	T_k
121,0	$2,3 \cdot 10^5$	$2,97 \cdot 10^5$	121,2
118,0	$7 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$	122,0
124,0	$3 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^6$	123,4
122,2	$6 \cdot 10^5$	$3,25 \cdot 10^5$	121,0*
		$3,15 \cdot 10^5$	121,5
		$2,24 \cdot 10^5$	120,6*

Die mit * bezeichneten Werte sind bei steigender, die übrigen bei fallender Temperatur ermittelt.

In Fig. 12 sind die Werte eingetragen.

Es ergibt sich also:

1°. Die mit Methode I und mit Methode II gemessenen Werte, die durch verschiedene Zeichen angegeben sind, liegen innerhalb der Messfehler auf derselben Kurve.

2°. Die kritische Frequenz ändert sich ausserordentlich schnell mit der Temperatur.

3°. Es ist keine systematische Abweichung vorhanden zwischen den bei fallender und bei steigender Temperatur gemessenen Werten.

Aus 1. und 3. können wir den Schluss ziehen, dass wir hier

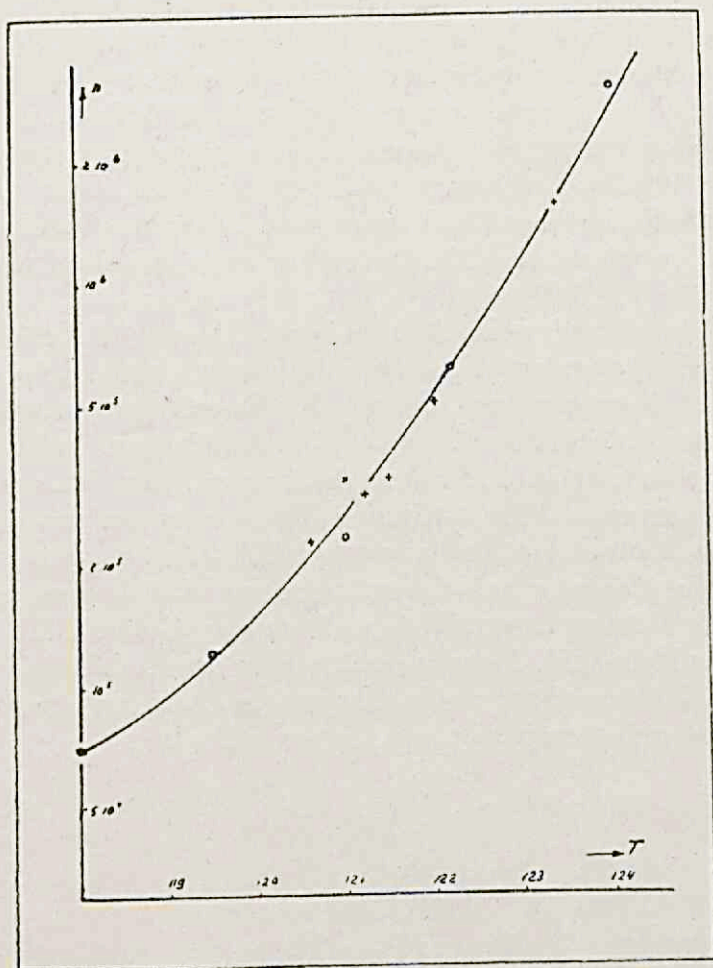


Fig. 12. Verschiebung von n_K mit der Temperatur.

wirklich die von KAST (4) entdeckten kritischen Frequenzen reproduziert haben, und dass Fig. 12 die Temperaturabhängigkeit für das verwendete Präparat richtig angibt.

Über die Art und Grösse der gefundenen Abweichungen können wir noch keine sicheren Aussagen machen, weil die Messgenauigkeit zu klein ist. Auf Grund der Betrachtungen von

KAST sollte man beim Überschreiten der kritischen Frequenz sowohl ein vorübergehendes Maximum (wegen des Mitschwingens der Teilchen), als auch eine dauernde Abnahme der Leitfähigkeit (die Querorientierung der Schwärme!) erwarten. Es ist unbekannt, welcher dieser beiden Effekte überwiegt. Aus den mit Methode I erhaltenen Resultaten kann man wegen des allgemeinen Anstiegs und der grossen Streuung nichts Sicheres über Art und Grösse der Unregelmässigkeit entnehmen, während die Abweichung der in Fig. 11 gezeichneten Kurve, obgleich sie eine erheblich kleinere Streuung zeigt, doch auf sehr verschiedene Weisen interpretiert werden kann, nämlich entweder als vorübergehendes Maximum bei etwa 121° C. , oder als eine abnormale Steigerung des Verlustes zwischen 114° und $122,5^\circ$, oder schliesslich als ein Abfall des Verlustes zwischen 121° und 127° C.

Man kann jedoch versuchen zu kontrollieren, ob die Grössenordnung der gefundenen Unregelmässigkeiten einigermaßen mit der Grösse übereinstimmt, die aus den Betrachtungen von KAST zu erwarten ist. Im Anschluss an seine Anschauung nehmen wir für die Schätzung in erster Annäherung an, dass bei ganz niedrigen Frequenzen die statischen Betrachtungen noch richtig sind, dass die einzige Änderung bei höheren Frequenzen eine wachsende Phasenverschiebung zwischen der Spannung und dem Orientierungszustand ist, und dass schliesslich die Spannungen so klein sind, dass die Änderungen von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante noch proportional sind mit dem Quadrat der angelegten Spannung. Setzen wir also:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \left\{ 1 + \theta V^2 \cos^2(\omega t - \varphi) \right\} \text{ und } \varepsilon = \varepsilon_0 \left\{ 1 + \beta V^2 \cos^2(\omega t - \varphi) \right\},$$

dann finden wir in erster Näherung:

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} = \frac{1}{\omega R_0 C_0} + \frac{1}{2} \beta V_2^2 \sin \varphi \cos \varphi + \frac{1}{4} \theta \cdot tg \varphi \cdot V_2^2 (3 \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi)$$

Nun ist der Sättigungswert (in %) der Leitfähigkeit etwa zehnmal so gross wie der der Änderung in ε ; der Term mit β kann also vernachlässigt werden, und wir finden:

$$\Delta tg \varphi = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2} - \frac{1}{\omega R_0 C_0} = \frac{1}{4} \theta \cdot tg \varphi \cdot V_2^2 (3 \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi).$$

Wächst nun φ von 0 bis 90° , dann wächst $(3 \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi)$ von eins auf drei; bei Annäherung an die kritische Frequenz wäre also eine Steigerung von der Grössenordnung

$$\Delta tg \delta = \frac{1}{2} \theta \cdot tg \delta \cdot V_2^2$$

zu erwarten. Oberhalb der kritischen Frequenz sind die gemachten Voraussetzungen natürlich unbrauchbar.

Mit Methode II ergeben sich nun die folgenden Werte:

TABELLE II.

n	$tg \delta$	V_2^2	$\Delta tg \delta$	θ
224.000	0,0145	25	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
297.000	0,0088	32	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
325.000	0,0070	34,5	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
325.000	0,0166	30	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
500.000	0,0240	30	$10,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
1.550.000	0,0350	23	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

während wir aus Fig. 23 entnehmen können, dass bei dem gebrauchten Plattenabstand von $\frac{1}{2}$ mm eine Spannung von 5 Volt eine Widerstandsänderung von etwa 7,2% verursacht, woraus wir finden: $\theta = 2,88 \cdot 10^{-3}$

Der Effekt hat also die Grössenordnung, die man aus der Theorie von KAST erwarten sollte.

Verluste im festen Zustand.

Auch im festen Zustand treten noch Verluste auf. Diese Verluste können nicht durch normale Ionenbeweglichkeit erklärt werden, ebenso spielen die Isolationsfehler bei unseren Versuchen keine Rolle. Kontrollmessungen zeigten nämlich, dass die Grösse des Verlustes unabhängig von dem Elektrolytgehalt war, und dass der Verlust des leeren Kondensators nur einige Prozente von dem im festen Zustand gemessenen Verlust ausmachte.

Während nun im flüssig-kristallinen Gebiet die Beziehung $n tg \delta = \text{Konst.}$ auf einige Prozente genau erfüllt war, stellte es sich heraus, dass sich der Verlust im festen Zustand erheblich weniger mit der Frequenz änderte (Fig. 13); dass also $n tg \delta$ mit der Frequenz zunimmt.

Eine derartige Erscheinung ist bei festen Substanzen schon öfters beobachtet worden. WEYERS (24) z.B. fand etwas Ähnliches bei mehreren Isolationsmaterialien, während bei HIDDINK (25) die gleiche Erscheinung bei dem Isolationsmaterial seines Kondensators störend auftrat.

Die Zunahme von $n \operatorname{tg} \delta$ mit der Frequenz hat zur Folge, dass

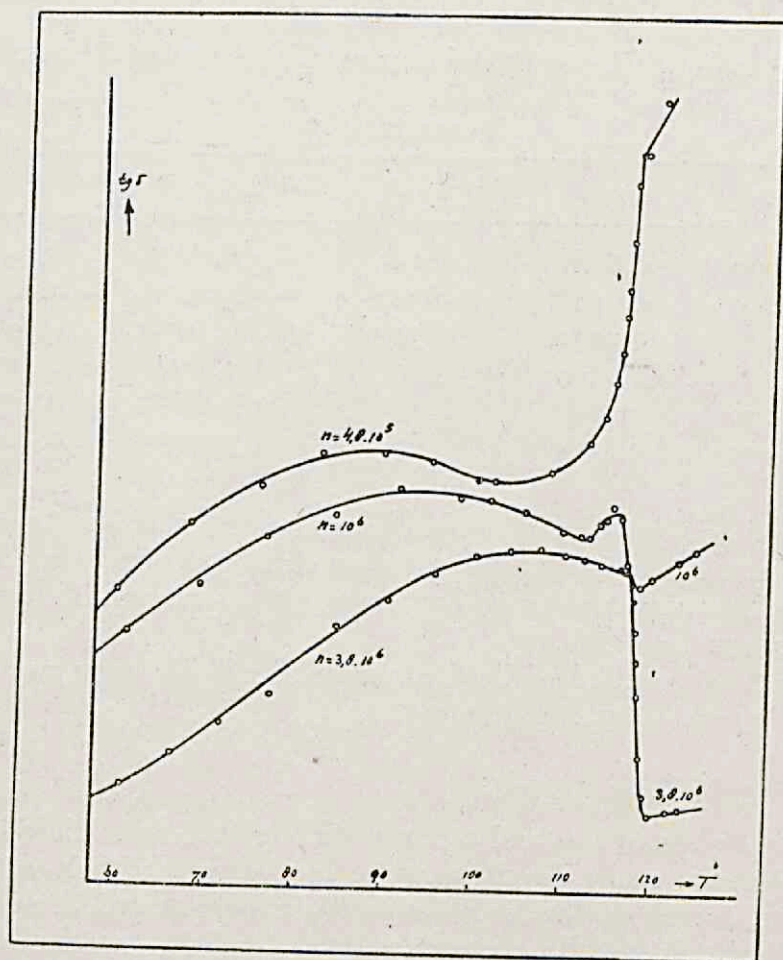


Fig. 13. Die Verluste im festen Zustand.

der Verlust im festen Zustand bei höheren Frequenzen mehr und mehr vergleichbar wird mit dem Verlust in der kristallinisch-flüssigen Phase. Wie Fig. 13 zeigt, sind bei unserem Präparat die beiden genannten Verluste bei 10^6 Hertz nahezu gleich gross (diese Frequenz wächst natürlich mit dem Elektrolytgehalt). Bei $4 \cdot 10^6$ Hertz (die höchste Frequenz, die wir benutz-

ten) ist der Verlust im festen Zustand schon 3 bis 4 mal so gross wie im kristallinisch-flüssigen Zustand.

Es wurde weiter gefunden, dass die Kurven, die in Fig. 13 den Verlust als Funktion der Temperatur geben, sehr flache Maxima zeigen, die sich mit der Frequenz verschieben.

Fig. 14 gibt für die Lage des Maximums die Beziehung zwischen Frequenz und Temperatur. Wir vermuten, dass hier die gleiche Erscheinung vorliegt die ERRERA (26) für Eis gefunden hat und die von DEBYE (27) ausführlich besprochen worden ist.

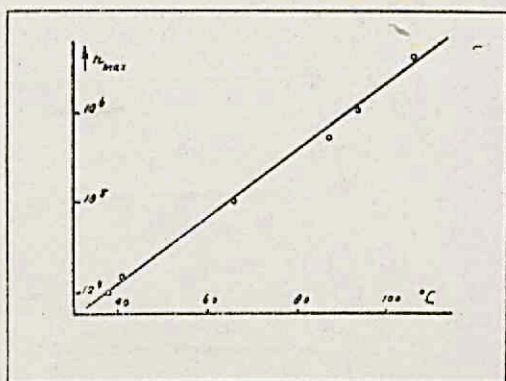


Fig. 14. Die Verlustmaxima im festen Zustand.

Erscheinungen in der Nähe des Schmelzpunktes.

Bei ungefähr 10^6 Hertz wurde in der $\tan \delta/T$ -Kurve ein deutliches Maximum in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes gefunden. Diese Erscheinung wurde sowohl bei steigender als bei fallender Temperatur beobachtet. Fig. 15 gibt die Kurven bei steigender und fallender Temperatur. Oben ist der Verlauf der Kapazität angegeben. Der Anstieg der letztgenannten Kurve zeigt uns die Stelle, wo der Schmelzvorgang stattfindet. Man sieht, dass das Maximum auftritt, während das Präparat schmilzt. Anfänglich vermuteten wir (28), dass hier ein ähnliches Maximum vorlag wie dasjenige, das wir in der flüssig-kristallinen Phase gefunden hatten, und deuteten es also durch die Annahme, dass unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes eine abnormal starke Schwarmbildung aufträte, wobei es auch Schwärme gäbe, deren Grösse derart war, dass sie gerade bei 116°C . Anlass zu einer kritischen Frequenz in der Nähe von 10^6 gaben.

Man könnte gegen diese Auffassung folgenden Einwand machen:

1°. Der Effekt ist sehr gross im Vergleich zu dem in der flüssigen Phase auftretenden Effekt.

2°. Wir haben mit dem Zylinderkondensator gemessen; die Temperaturmessung ist also, zumal in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes, sehr schlecht, und es ist sehr fraglich, ob hier eine gute Homogenität der Temperatur besteht.

Die Messungen wurden daher etwas sorgfältiger mit dem

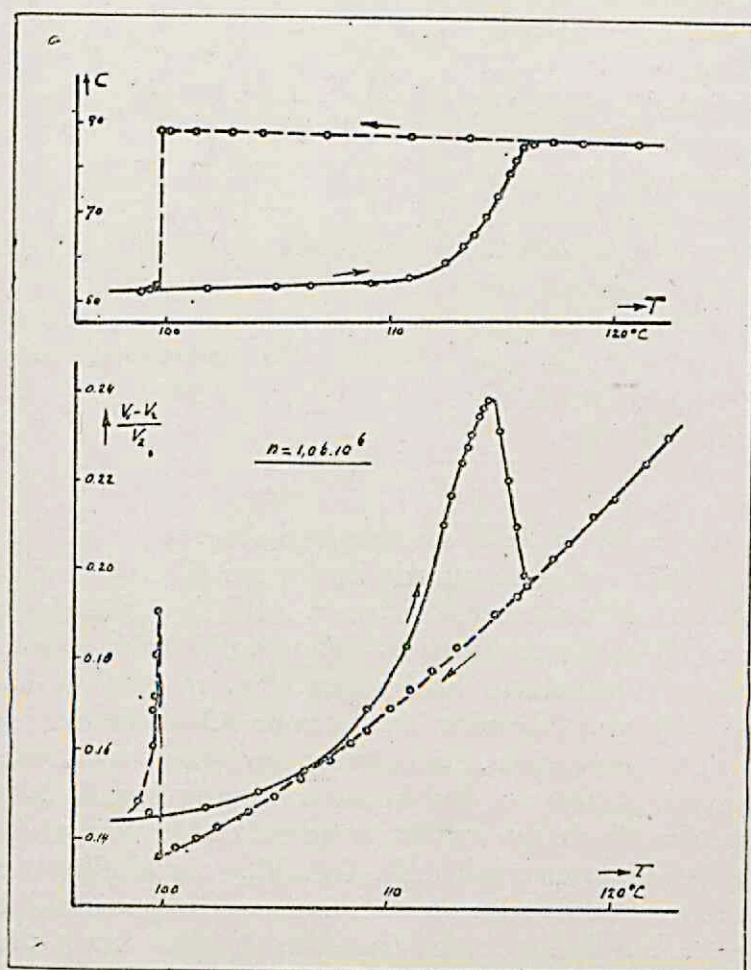


Fig. 15. Erscheinungen beim Schmelzpunkt.

Platinkondensator wiederholt, wobei die Temperatur in der früher angegebenen Weise mittels eines Thermoelements und eines Hilfsfens gemessen wurde.

Es stellte sich sofort heraus, dass der Effekt beim Platin-kondensator weniger ausgeprägt war; es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Inhomogenität der Temperatur eine wichtige

Rolle bei seinem Zustandekommen spielt. Es wurde weiter folgendes gefunden:

1°. Der Effekt tritt nur dann auf, wenn die Verluste in der festen und in der kristallinisch-flüssigen Phase (beide direkt beim Schmelzpunkt gemessen) von der gleichen Grössenordnung sind (siehe oben: Verluste im festen Zustand).

2°. Bei weniger schneller Temperatursteigerung wird der Effekt immer kleiner, um bei äusserst langsamer Steigerung schliesslich völlig zu verschwinden.

Wir können also das Auftreten des Verlustmaximums folgendermassen deuten:

Bei steigender Temperatur: Während ein Teil des Präparates sich noch in schmelzendem Zustand befindet, also bei 116°C. , und einen abnormal grossen Temperaturunterschied mit der Luft im Ofen hat, ist ein anderer Teil schon flüssig; die Temperatur dieses Teiles steigt infolge des grossen Temperaturunterschiedes sehr schnell. Für den schon flüssigen Teil ist der Verlust daher abnormal gross, woraus sich das Auftreten eines vorübergehenden Maximums erklärt.

Weil die obere Platinplatte im allgemeinen wohl der kälteste Teil des Kondensators ist, wird das Thermoelement eine Temperatur von 116° anzeigen bis zum Moment, wo alle Substanz geschmolzen ist, während nachher infolge des grossen Temperaturunterschieds eine sehr schnelle Steigerung eintritt, die schliesslich wieder in die normale Geschwindigkeit übergeht. Ein derartiger Temperaturverlauf wurde wirklich wahrgenommen.

Bei fallender Temperatur: Während ein kleiner Teil des tief unterkühlten Präparates schon fest geworden ist, steigt die Temperatur des noch flüssigen Teiles schnell bis 116°C. (diese Steigerung wurde beobachtet!); $tg\ \delta$ steigt somit in sehr kurzer Zeit bis fast zum normalen Wert, den der Verlust beim Passieren dieser Temperatur zeigt.

Eine analoge, beim Benzophenon (28) beobachtete Erscheinung muss wahrscheinlich der gleichen Ursache zugeschrieben werden.

Verlustmessungen bei höheren Feldstärken.

Um auch bei höheren Feldstärken Verluste messen zu können, wurde ein variabler Spannungsteiler benutzt: ein Teil der benutzten Wechselspannung wurde zum Voltmeter abgezweigt.

Dieses Instrument konnte daher ungeändert bleiben. Fig. 16 gibt das Schema der Methode.

D , F und M sind wie früher Drehkondensator, Kondensator zum Feinregulieren, und Messkondensator. Als Spannungsteiler konnten keine Widerstände gebraucht werden, weil diese einen zu grossen Verlust im Schwingungskreis bilden würden, während eine induktive Koppelung zwischen Resonanzkreis und Voltmeter wegen der Frequenzabhängigkeit nicht brauchbar war. Als Spannungsteiler wählten wir daher zwei verlustfreie Drehkondensatoren K_1 K_2 , mit einer Maximalkapazität von etwa

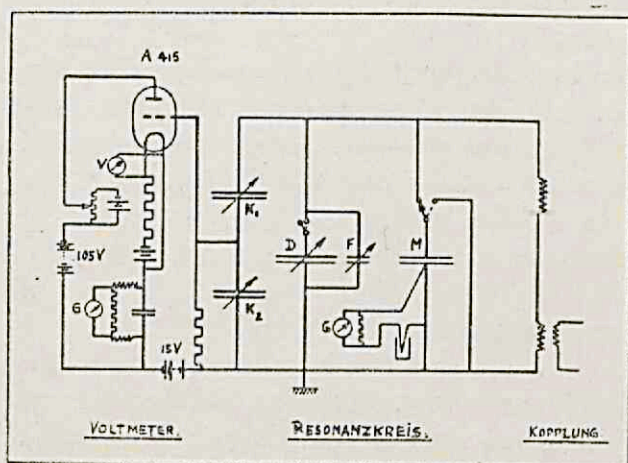


Fig. 16. Verlustmessung bei hoher Feldstärke.

500 cm. Parallel zu K_2 wurde ein Widerstand von 10^7 Ohm geschaltet, zwecks Zuführung der Gitterspannung. Hierdurch ist das Übersetzungsverhältnis natürlich nicht mehr streng frequenzunabhängig. Weil nun bei 10^4 Hertz die Impedanz von K_2 nur etwa $3 \cdot 10^4 \Omega$ ist, können wir diese Frequenzabhängigkeit oberhalb 10^4 Hertz vernachlässigen. Weil K_1 praktisch verlustfrei ist, macht sich der Widerstand von $10^7 \Omega$ auch nicht als störender Verlust im Schwingungskreis bemerkbar.

Das Übersetzungsverhältnis wurde folgendermassen bestimmt: K_1 wurde kurzgeschlossen, und bei 10^4 Hertz die Spannung auf etwa 8 Volt gebracht. Nach Aufhebung des Kurzschlusses wurden K_1 und K_2 so eingestellt, dass die Spannung z.B. auf ein Drittel der ursprünglichen Spannung zurückging. Bei dieser Einstellung hatten wir also ein Übersetzungsverhältnis von 1:3. Sollte mit noch höheren Spannungen gearbeitet werden, so stellen

wir, mit dem Übersetzungsverhältnis 1:3, die Koppelung derart ein, dass das Voltmeter wieder etwa 8 Volt zeigte, und ändern K_1 so lange, bis die Spannung z.B. auf 4 Volt abgefallen war. Wir konnten dann mit dem Übersetzungsverhältnis 1:6 weiterarbeiten, usw.

Die Verwendung des Spannungsteilers hat den Nachteil, dass die Gesamtkapazität des Schwingungskreises vergrößert wird. Bei den höchsten Frequenzen sind wir daher gezwungen, mit sehr kleinen Spulen zu messen, und dies hat zur Folge, dass $V_1 - V_2$ so klein wird, dass die Messgenauigkeit erheblich herabgesetzt wird. Eine Verkleinerung der Kapazitäten K_1 und K_2 war unerwünscht, weil dann erstens der Gitterwiderstand eine zu grosse Rolle spielt und zweitens zufällige Extra-Kapazitäten störend wirken.

Ein Versuch zur direkten Messung der hohen Spannungen mittels eines statischen Voltmeters scheiterte aus folgenden Gründen:

1°. Bei hohen Frequenzen hat das Voltmeter einen zu hohen Verlust (auch hier galt das Gesetz $tg \delta \left(\propto \frac{1}{n} \right)$ nicht!).

2°. Die Abstimmung wurde dadurch sehr erschwert, dass die Kapazität des Voltmeters von dem Ausschlag abhängig war.

3°. Das Voltmeter ist wahrscheinlich nicht frequenzunabhängig (es wurde bei 50 Hertz und mit Gleichspannung geeicht; die beiden Kurven zeigten schon einen erheblichen Unterschied).

Die hier beschriebene Messmethode wurde angewandt zur Bestimmung des Einflusses eines Magnetfeldes auf die dielektrischen Verluste bei hohen Frequenzen. Diese Messungen werden im nächsten Kapitel besprochen werden.

III. TRÄGHEITERSCHEINUNGEN BEI DER EINSTELLUNG DER SCHWÄRME.

Die ausserordentlich kurzen Einstellzeiten der Schwärme, wie KAST (4) sie annimmt, scheinen einigermassen im Widerspruch zu stehen zu den schon bekannten Trägheitserscheinungen in magnetischen (10) und elektrischen (16) Feldern. Es schien uns daher wichtig, die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der die Schwärme sich in veränderlichen elektrischen und magnetischen Feldern einstellen.

Die Erscheinungen sind beim magnetischen Felde viel leichter

zu studieren; beim elektrischen Felde gibt es im allgemeinen zwei störende Einflüsse, die die Messungen sehr erschweren, nämlich:

1°. Das Auftreten von starken Strömungen in der Flüssigkeit, die die Verhältnisse komplizieren und z.B. die Bestimmung mittels Extinktionsmessungen unmöglich machen.

2°. Ionenverarmung; zeitliche Änderungen in den Ionenkonzentrationen; diese Erscheinungen erschweren die Bestimmung mittels Leitfähigkeitsmessungen.

Es wurde daher zuerst die Trägheit der Schwärme in magnetischen Feldern untersucht. Die erhaltenen Resultate können leider nicht ohne weiteres auf den Fall elektrischer Felder übertragen werden, weil die orientierende Wirkung des Magnetfeldes sicher apolar ist, während beim elektrischen Feld sehr wahrscheinlich auch polare Effekte (permanentes Dipolmoment) eine Rolle spielen.

Magnetische Wechselfelder.

Eine mit *p*-Azoxyanisol gefüllte Küvette (Dicke 1 mm) wurde in ein magnetisches Wechselfeld (50 Hertz) gebracht, und mit der skroboskopischen Methode wurde versucht, die Durchlässigkeit in verschiedenen Punkten der Periode zu bestimmen.

Als Ofen wurde ein zylindrisches Kupfergefäß verwendet mit elektrischer Heizwicklung; hier hinein passte ein massiver zylindrischer Kupferblock, in den die Küvette hineingeschoben werden konnte. Im Block und im Ofen waren zwei runde Bohrungen angebracht, mit Glasfensterchen abgedeckt, damit ein paralleles Lichtbündel (ausgehend von einem auf Gleichspannung brennenden Automobillämpchen) quer durch die Küvette geschickt werden konnte. Im Strahlengang des austretenden Bündels wurde eine Linse derart aufgestellt, dass der durchstrahlte Teil des Küvettchens scharf auf eine photographische Platte abgebildet wurde. Da das *p*-Azoxyanisol hauptsächlich die roten und infraroten Strahlen durchlässt, wurden panchromatische Platten verwendet.

Dicht vor der photographischen Platte wurde eine mit einem Spalt versehene rotierende Scheibe angebracht, die von einem 50 Per. Synchronmotor getrieben wurde, damit das Licht nur während eines ganz kleinen Teiles der Periode die Platte erreichen konnte. Durch Änderung der Stellung des Motors konnte ein anderer Teil der Phase ausgewählt werden.

Die gleiche 50 Per. Spannung, mit der der Synchronmotor

betrieben wurde, wurde auch zur Erregung des Magnetfeldes benutzt: der Strom wurde durch eine grosse, eisenfreie Kupferdrahtspule geführt, die um den Ofen herumgelegt wurde, mit ihrer Achse parallel zum Lichtbündel, also senkrecht zu den Wänden der Küvette. Die Spule konnte während kurzer Zeit mit 20 Ampère belastet werden, wobei ein Magnetfeld von etwa 1700 Gauss entstand.

Wurde Gleichstrom durch die Spule geschickt, so fanden wir, dass dieses Magnetfeld schon eine derartig richtende Wirkung ausübte, dass die photographische Schwärzung im Falle eines

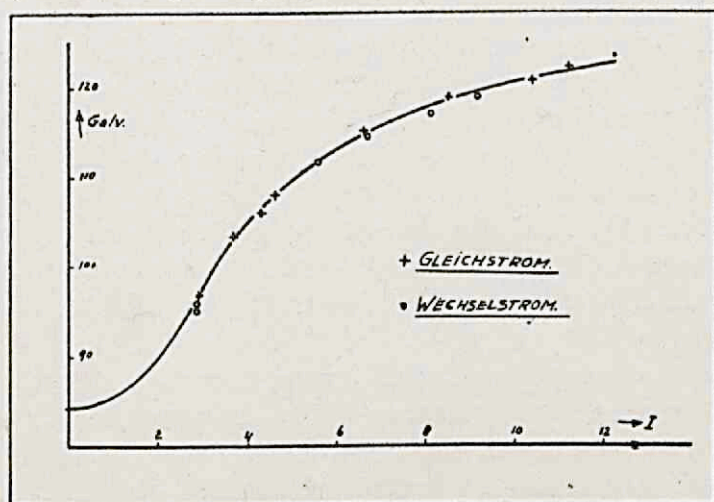


Fig. 17. Durchlässigkeit im Magnetfeld.

eingeschalteten Magnetfeldes diejenige, die ohne Magnetfeld erhalten wurde, viele Male übertraf.

Im Wechselfeld und bei Einschaltung der rotierenden Scheibe in den Strahlengang ergab sich, dass in allen Punkten der Phase die Extinktion gleich gross war, d.h. sich höchstens um einige % änderte.

Die Annahme, dass bei so niedrigen Frequenzen wie 50 Hertz der Zustand in jedem Augenblick der gleiche ist wie bei einem konstanten Feld von derselben momentanen Feldstärke, d.h. dass die Trägheit der Schwärme hier ganz vernachlässigt werden kann, ist also jedenfalls unrichtig.

Da sich nun herausgestellt hat, dass die Grösse der Extinktion während der ganzen Schwingungszeit konstant ist, konnten wir, um die Grösse des Effektes festzustellen, die rotierende Scheibe ruhig weglassen. Dadurch wurde so viel an Energie gewonnen,

dass es möglich wurde, die photographische Platte durch ein Vakuumthermoelement zu ersetzen und die Durchlässigkeit direkt mit dem Galvanometer zu verfolgen.

Wir haben die Grösse des Effektes sowohl bei Gleichstrom als auch bei Wechselstrom als Funktion der Feldstärke H gemessen. Die Resultate findet man in Fig. 17, wo der Galvanometeraus-
schlag (der der Durchlässigkeit proportional ist), als Funktion der effektiven Stromstärke in der Spule (proportional mit der magnetischen Feldstärke), aufgetragen worden ist.

Es zeigt sich folgendes: Die Durchlässigkeit ist beim magnetischen Wechselfeld von der effektiven Feldstärke H genau so gross wie beim konstanten Magnetfeld H . Im Zusammenhang mit dem apolaren Charakter des Effektes und mit dem oben erhaltenen Resultat, dass die Schwärme sich innerhalb einer Periode nicht neu einstellen können, war ein ähnliches Resultat auch zu erwarten.

Die Tatsache, dass die Schwärme den Schwingungen nicht folgen können, aber schliesslich doch orientiert werden, kann man als eine Bestätigung der Apolarität des Effektes auffassen.

Stationäre Magnetfelder (Extinktionsmessungen).

Mit der gleichen Apparatur (mit Thermoelement) wurden nun die Erscheinungen, die beim Ein-, Aus- und Umschalten konstanter Magnetfelder auftreten, weiter studiert. Da die Spule bei den benutzten Stromstärken schon sehr warm wurde, war es unmöglich, die Temperatur im Ofen genau konstant zu halten. Da aber nach Frl. RIVLIN (8) die Temperaturabhängigkeit der Extinktion ausserordentlich gering ist und nach unsern Messungen die Einstellzeiten sich, wenigstens im Gebiet von $116-128^{\circ}$, nur sehr wenig ändern, so können die auftretenden Temperaturschwankungen unsere, allerdings nur qualitativen, Messungen nicht erheblich fälschen.

Beim Ein- und Ausschalten zeigen sich die bekannten, von MOLL und ORNSTEIN (10) gefundenen Erscheinungen. In Fig. 18 ist die Durchlässigkeit als Funktion der Zeit angegeben. Beim Einschalten findet zuerst während kurzer Zeit (etwa 5 Sek.) eine starke Abnahme der Durchlässigkeit statt; dann wächst die Durchlässigkeit wieder und erreicht nach einigen Minuten einen konstanten Endwert, der bei einem genügend starken Magnetfeld den ursprünglichen Wert der Durchlässigkeit übertrifft. Wird das Feld ausgeschaltet, so fällt der Wert der Durch-

lässigkeit zunächst, weil die durch das Magnetfeld hervorgerufene Orientierung verschwindet. Nach einigen Minuten ist ein Minimum erreicht und dann wächst die Durchlässigkeit wieder sehr langsam, und erreicht nach etwa einer Viertelstunde wieder den ursprünglichen Wert.

Dass die Durchlässigkeit direkt nach Einschaltung des Feldes abnimmt, kann zwei Gründe haben: erstens wird die durch die Wand hervorgerufene Ordnung zerstört, bevor noch die neue Orientierung durch das Magnetfeld entstanden ist, und zweitens entsteht durch den Streit zwischen Wandwirkung und Feldeinfluss vorübergehend eine elastische Deformation der Schwärme. Die Einsenkung tritt nicht auf, wenn man das Feld in dem

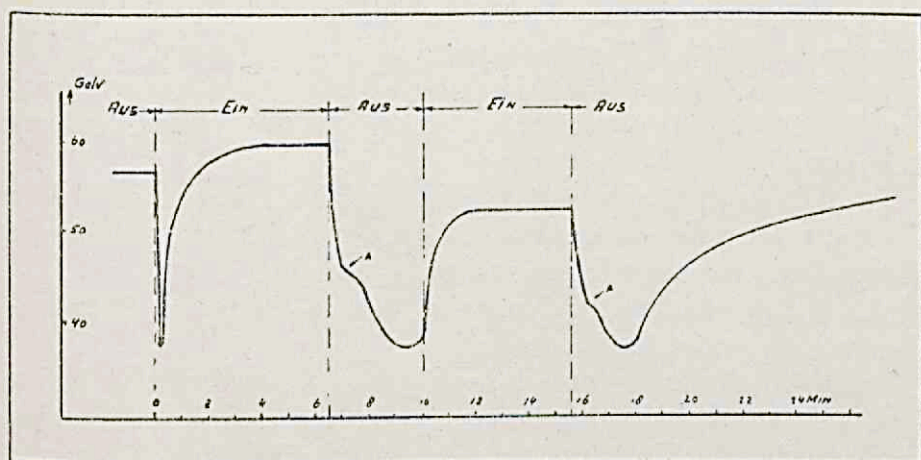


Fig. 18. Die Durchlässigkeit beim Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes.

Augenblick einschaltet, wo die Durchlässigkeit nach dem Abschalten des Feldes ihren Minimalwert erreicht hat (das zweite Mal in Fig. 18). Hieraus geht hervor, dass in diesem Augenblick keine merkbare Ordnung durch Wandwirkung da ist, und dass diese Ordnung sich erst während des sehr langsamen Anstieges (nachdem die Orientierung durch das Magnetfeld schon völlig verschwunden ist) wieder einstellt. Es stellte sich nun heraus, dass, wenn man etwa eine Stunde wartet, bevor man wieder einschaltet, das auftretende Minimum erheblich tiefer liegt als das Minimum nach dem Ausschalten.

Da wir nun annehmen müssen, dass beim letztgenannten Minimum die Orientierung, sowohl durch das Feld als auch durch die Wandwirkung, ganz verschwunden ist, können wir hieraus den Schluss ziehen, dass beim Entstehen des ersten

Minimums nicht nur die völlige Unordnung, sondern auch die elastische Deformation der Schwärme eine wesentliche Rolle spielte.

Aus den gefundenen Kurven können wir also folgende Schlüsse ziehen:

1°. Die Desorientierung durch die Wärmebewegung geht sehr langsam vor sich (es dauert nach dem Ausschalten mehrere Minuten, bevor das Minimum erreicht ist).

2°. Die Orientierung durch den Wandeinfluss geht sehr langsam vor sich (es dauert, nachdem das Minimum erreicht ist, sehr lange, bevor die Durchlässigkeit ihren ursprünglichen Wert wieder erreicht hat).

3°. Die Orientierung durch das magnetische Feld hat, abgesehen von jeder Wandwirkung, auch eine grosse Trägheit (Auch wenn eingeschaltet wird, bevor die Orientierung durch die Wandwirkung entstanden ist, dauert die Einstellung mehrere Minuten).

4°. Die Einstellzeiten unter Einfluss des magnetischen Feldes sind von der gleichen Grössenordnung wie die Zeit, welche die Wärmebewegung zur Desorientierung braucht.

5°. Bei plötzlichen Änderungen können elastische Deformationen eine grosse Rolle spielen.

Beim Ausschalten zeigt sich noch ganz systematisch eine kleine Unregelmässigkeit in der Kurve (A in Fig. 18), nämlich eine vorübergehende Abnahme der Abfallgeschwindigkeit. Es ist uns noch nicht klar, wie diese Unregelmässigkeit gedeutet werden muss.

Von den oben gezogenen Schlüssen sind der dritte und der vierte im Zusammenhang mit den bei Wechselfeldern auftretenden Erscheinungen die wichtigsten. Um die Richtigkeit des dritten zu bestätigen, haben wir nun weiter die Einstellzeiten verfolgt, welche auftreten, wenn man von einem schwachen auf ein starkes Magnetfeld umschaltet oder umgekehrt (durch Kurzschliessen von Widerständen). Die Wandwirkung spielt hierbei keine wesentliche Rolle. Es zeigte sich, dass bei Verkleinerung der Feldstärke Einstellzeiten auftraten, die von 10–40 Sekunden variierten, und hauptsächlich bestimmt wurden durch die Grösse ΔH der Änderung der Feldstärke, d. h. durch die Grösse ΔI der Änderung in der Stromstärke. Figur 19 zeigt, wie die Einstellzeit τ mit dieser Grösse ΔI zusammenhängt (τ in Sekunden).

Bei Vergrösserung von H finden wir Einstellzeiten von 8–12

Sekunden. Diese Einstellzeit ändert sich weniger schnell mit ΔI . Wir finden hier also eine Bestätigung des dritten Schlusses in dem vorangehenden Versuch.

Es wurde weiter untersucht, welche Erscheinungen auftreten, wenn die Richtung des Magnetfeldes sehr schnell umgekehrt wird. Der Galvanometerausschlag wurde registriert; ausser einem kleinen Induktionsstoss auf das Galvanometer war auf dem Photogramm überhaupt keine Änderung des Galvanometerausschlages wahrzunehmen.

Wäre der richtende magnetische Effekt ein polarer gewesen, so hätten alle Schwärme umgeklappt werden müssen und es hätte unbedingt eine Trägheitserscheinung, nämlich eine vorübergehende Abnahme der Durchlässigkeit, auftreten müssen. Wir finden hier also eine sehr deutliche Bestätigung des apolaren Charakters dieses Effektes.

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass die Erscheinungen beim Ein- und Ausschalten eines magnetischen Wechselfeldes genau übereinstimmen mit denjenigen, die beim konstanten Magnetfeld auftreten. Im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden war dies auch zu erwarten.

Es wurden noch einige vorläufige Messungen angestellt, um zu sehen wie die Zeit, die die Wärmebewegung zur Desorientierung braucht, sich mit der Temperatur ändert.

Ein Magnetfeld von etwa 1000 Gauss wurde abgeschaltet und der Ausschlag des Galvanometers (der mit der Durchlässigkeit proportional ist) registriert. Die drei Temperaturen, bei denen gemessen wurde, waren ungefähr 116, 123 und 130°C. Die Zeit τ , die verging bis das Minimum erreicht war, betrug bei diesen Temperaturen: 110, 98 und 55 Sekunden. Die letzte Zahl ist so klein, dass der Unterschied unmöglich der stärkeren Wärmebewegung bei der höheren Temperatur zugeschrieben werden kann. Der grosse Unterschied muss also entweder durch die Abnahme der Anisotropie (und der Kräfte, mit denen die

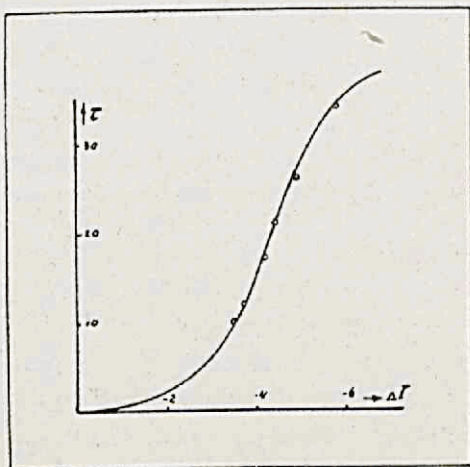


Fig. 19. Einstellzeiten bei Änderung der Feldstärke.

Schwärme einander in dem geordneten Zustand festhalten), oder durch eine starke Änderung der elastischen Eigenschaften erklärt werden.

Wir weisen auf eine merkwürdige Analogie zwischen dem Verlauf von τ mit der Temperatur einerseits und dem Verlauf von $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ (dielektrische Anisotropie) anderseits hin. Aus den Messungen von KAST (17) findet ORNSTEIN die folgenden Werte:

TABELLE III.

T	119	120	122	123	128	130,5
$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$	105	102	100	96	75,5	37,4

(es ist ein konstanter Faktor weggelassen worden).

Wie man sieht, stimmt dies ganz genau überein mit dem Verlauf von τ :

TABELLE IV.

T	116	123	130
τ	110	98	55

Stationäre Magnetfelder (Leitfähigkeitsmessungen).

Mit dem Ziel, zu untersuchen, in wie weit Leitfähigkeitsmessungen brauchbar sind zur Bestimmung des Masses der Orientierung, wurden nun die oben beschriebenen Versuche (Ein- und Ausschalten von Magnetfeldern) wiederholt, und unter Benutzung verschiedener Gleich- und Wechselspannungen der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet.

Als Messgefäß verwendeten wir den Platinkondensator; Kondensator und Magnetspule wurden beide vertikal aufgestellt, damit sowohl die elektrischen als auch die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu den Kondensatorplatten standen. Ablenkung von Ionen unter Einfluss des Magnetfeldes wird hierbei vermieden. Der Plattenabstand betrug 1 mm.

Kontrollmessungen zeigten, dass oberhalb von 134°C. die Leitfähigkeit sich überhaupt nicht änderte, wenn das Magnetfeld ein- oder ausgeschaltet wurde. Die Leitfähigkeit wurde durch Strommessung bestimmt. Als Gleichstrominstrument wurde hierzu ein MOLL-Galvanometer benutzt, als Wechsel-

strominstrument ein v. Dijk-Saitengalvanometer. Die magnetische Feldstärke betrug etwa 1000 Gauss.

Die Resultate sind am einfachsten zu übersehen, wenn mit niedrigen Wechselspannungen gemessen wird, weil dann die Ionenverarmung vernachlässigt werden kann und die störende Wirkung der Strömung verhältnismässig gering ist.

Fig. 20 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit mit der Zeit beim Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes, bei Benutzung von 50 Per. Wechselstrom, mit Feldstärken von 50 und 100 Volt/cm.

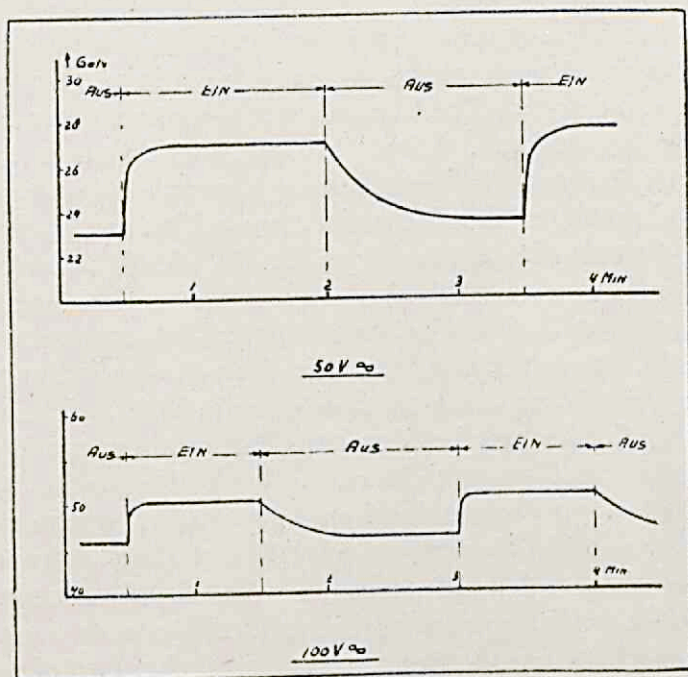


Fig. 20. Leitfähigkeit im Magnetfeld.

Es stellt sich heraus, dass sowohl die Grösse des Effektes als die Einstellzeit abhängig ist von der Grösse der verwendeten Feldstärke. Bei 50 Volt/cm beträgt die Einstellzeit beim Einschalten ungefähr $\frac{1}{2}$ Minute, die Grösse der Änderung etwa 15%; bei 100 Volt/cm sind diese Zahlen 4 Sek. und 10%.

Wir wollen nun diese Kurven mit der in Fig. 18 gezeichneten Kurve vergleichen, bei der als Kriterium die Durchlässigkeit verwendet wurde. Wir sehen folgende Unterschiede:

1°. Die in Fig. 18 gefundene Einsenkung beim Einschalten fehlt in Fig. 20 vollständig. Dies ist direkt zu verstehen, wenn man bedenkt, dass die Zerstörung der Wandordnung, die im

optischen Fall als eine Abnahme der Orientierung aufgefasst werden muss, bei Leitfähigkeitsmessungen direkt zu einer Zunahme der Leitfähigkeit führen muss, weil dabei schon eine Vorzugsrichtung parallel zu den Kraftlinien entsteht.

2°. Die Einstellzeiten sind bei den Leitfähigkeitsmessungen erheblich kürzer. Dieser Unterschied muss dem Einfluss von Strömungen im Präparat zugeschrieben werden. Diese Strömungen können sehr deutlich beobachtet werden, wenn in der bei den Extinktionsmessungen verwendeten Apparatur die Linse so eingestellt wird, dass eine vergrösserte Abbildung der Küvette entsteht; bei Gleichspannung zeigt sich dann ein sehr lebhafter Massentransport vom negativen zum positiven Pol; auch bei Wechselspannung (50 Per.) kann man noch eine sehr deutliche Strömung beobachten. Diese Strömungen können auf zwei Weisen die Einstellzeit beeinflussen, erstens dadurch, dass sie das Entstehen einer Wandorientierung verhindern, und zweitens dadurch, dass sie die gegenseitigen Kräfte, die die Schwärme aufeinander ausüben und die das Auftreten schneller Änderungen verhindern, zum Teil aufheben können. Die erstgenannte Wirkung allein genügt nicht, um die kurzen Einstellzeiten von Fig. 20 zu erklären; denn auch wenn die Wandwirkung keine Rolle spielt, fanden wir bei den Durchlässigkeitsmessungen noch Einstellzeiten von etwa 1 Minute. Auch die zweite Wirkung spielt also bei 50 Volt/cm schon eine Rolle, während dieser Einfluss bei 100 Volt/cm noch erheblich stärker ausgeprägt ist.

3°. Bei wachsender elektrischer Feldstärke nimmt die Grösse des Effektes ab. Man kann dies dadurch erklären, dass die immer etwas unregelmässige Strömung eine einfache Desorientierung der Schwärme zur Folge hat; auch kann man annehmen, dass die Schwärme durch das elektrische Feld schon einigermassen orientiert sind, und dass dadurch der Einfluss des magnetischen Feldes ein kleinerer ist. Bei den hier verwendeten kleinen elektrischen Feldstärken ist diese Orientierung so gering, dass wir unbedingt auch eine desorientierende Wirkung der Strömung annehmen müssen.

Betreffs des Einflusses der Strömung auf die Orientierung der Schwärme ziehen wir also folgende Schlüsse:

1°. Die Strömung wirkt beschleunigend auf die Einstellprozesse.

2°. Sie kann unter Umständen etwas desorientierend wirken.

3°. Sie hat keine orientierende Wirkung, wie von HERRMANN und MAY (29) angenommen wurde.

Für die desorientierende Wirkung der Strömung können wir mehrere Bestätigungen finden. Erstens bemerkt JEZEWSKI (30), dass der Grenzwert der Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante für das elektrische Feld kleiner ist als für das magnetische Feld. Dieser Unterschied muss unbedingt auf dem Einfluss der Strömung zurückgeführt werden.

Zweitens ist auch der von JEZEWSKI (30) sowohl bei *p*-Azoxyanisol als auch bei *p*-Azoxyphenetol gefundene Einfluss eines

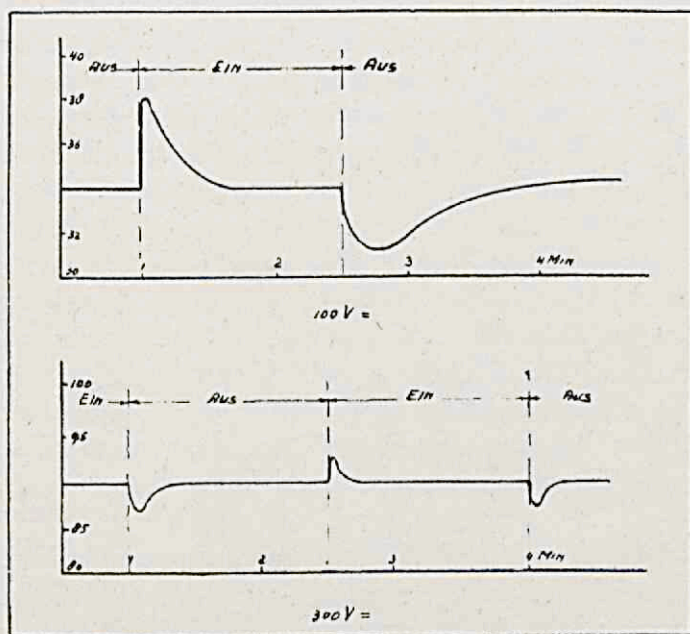


Fig. 21. Leitfähigkeit im Magnetfeld.

zur Plattennormalen parallelen elektrischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante eines Präparates, das schon unter dem Einfluss eines starken parallelen magnetischen Feldes steht, nur so zu erklären, dass die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante durch das magnetische Feld schon ihren Grenzwert erreicht hat, und dass bei hohen elektrischen Feldstärken eine Abnahme der Orientierung als Folge der Strömungen im Präparat auftritt.

Drittens teilte Herr KAST uns mit, dass bei seinen Röntgenaufnahmen (4) bei ungünstiger Form des Messgefäßes kaum eine Aufspaltung des Ringes zu beobachten war. Auch diese Erscheinung möchten wir der störenden Wirkung der Strömung zuschreiben, deren Einfluss natürlich stark abhängig ist von der Form des Messgefäßes.

Wenn wir zur Widerstandsbestimmung Gleichstrom benutzen, so tritt sofort eine Komplikation auf durch Ionenverarmung in der Mitte des Präparates und Ionenanhäufung in der Nähe der Elektroden: sobald die Leitfähigkeit durch Orientierung der Schwärme zugenommen hat, steigt der Stromstärke an, was eine erhöhte Ionenverarmung zur Folge hat, die die Zunahme der Leitfähigkeit allmählich wieder kompensiert. Eine Abnahme der Leitfähigkeit wird auf ähnliche Weise durch Ionenanreicherung kompensiert. Fig. 21 illustriert diese Erscheinungen bei Feldstärken von 100 und 300 V/cm. Im ersten Fall wächst die Leitfähigkeit nach dem Einschalten des Magnetfeldes in wenigen Sekunden um etwa 10%; dann fällt die Leitfähigkeit wieder durch Ionenverarmung. Beim Ausschalten dauert es etwa 15 Sek., bevor die Zunahme der Leitfähigkeit durch Ionenanreicherung die Abnahme durch Desorientierung übertrifft. Bei der Feldstärke 300 Volt/cm ist sowohl die Strömung als die Ionenverarmung erheblich stärker. Die grössere Ionenverarmung hat zur Folge, dass der alte Zustand viel schneller wieder zurückkehrt. Dass die Grösse des Effektes bis auf 3% gesunken ist, beruht wohl hauptsächlich darauf, dass die sehr schnelle Wirkung der Ionenverarmung (schon während des Orientierungsvorganges) das Entstehen eines Maximums verhindert.

Elektrische Wechselfelder (Widerstandsmessungen in der Brücke).

Die richtende Wirkung eines elektrischen Gleichspannungsfeldes konnte nicht direkt gemessen werden, weil dazu so grosse Feldstärken verwendet werden mussten, dass die Strömung die Extinktionsmessungen unmöglich machte und die Ionenverarmung die Messung der Leitfähigkeit verhinderte.

Auch die von SVEDBERG (16) benutzte Methode, bei der die Gleichspannung etwa vier Mal pro Sekunde kommutiert wurde, kann man nicht als Gleichspannungsmessung bezeichnen, weil die auftretenden Einstellzeiten gewiss nicht klein sind im Vergleich zu der Schwingungszeit.

Wir haben uns darum auf Wechselspannungen von 50 Per. beschränkt. Der Widerstand des Präparates wurde mit einer Wheatstoneschen Brücke gemessen; als Nullpunktsinstrument wurde ein v. Dijk-Saitengalvanometer benutzt. Die Kapazität des Messgefässes wurde sorgfältig kompensiert, wodurch eine sehr scharfe Nulleinstellung möglich war.

Anfangs versuchten wir die Ionenverarmung dadurch zu

verkleinern, dass wir durch einen Zusatz von Elektrolyt die Ionenkonzentration erhöhten. Diese Methode lieferte aber neue Schwierigkeiten, nämlich:

1°. Bei der grossen Stromdichte ist die Joulesche Wärme nicht mehr zu vernachlässigen: beim Einschalten einer hohen Spannung steigt die Temperatur schnell, und die dadurch hervorgerufene Widerstandsänderung macht die Messung des Effektes unmöglich.

2°. Gleichstrommessungen, bei denen mit Hilfe von Stromstössen der Widerstand als Funktion der Temperatur gemessen wurde, und die bei verschiedenen Ionenkonzentrationen und konstanter Feldstärke angestellt wurden, schienen zu beweisen, dass bei Stromdichten, grösser als 10^{-4} Amp/cm² ein neuer

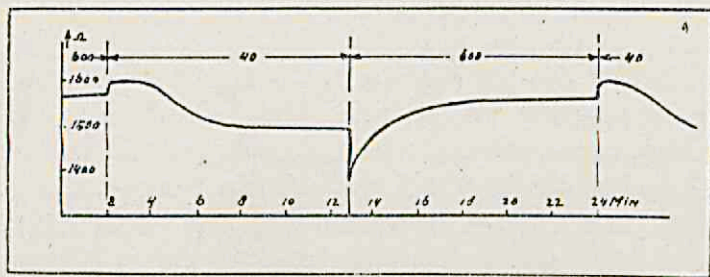


Fig. 22. Leitfähigkeit im elektrischen Feld.

Effekt existiert, durch den die Leitfähigkeit vergrössert wird. Obgleich diese Messungen sehr unsicher waren, schien es uns doch auch aus diesem Grund erwünscht die Ionenkonzentration so klein zu wählen, dass wir auch bei den grössten Feldstärken mit der Stromdichte noch unter 10^{-4} Amp/cm² blieben.

Bei diesen geringen Ionenkonzentrationen war nun, zumal bei hohen Spannungen, eine Ionenverarmung unvermeidlich. Die Geschwindigkeit, mit der der Widerstand sich infolge dieser Verarmung änderte, war aber so klein, dass wir bei der Auswertung unserer Kurven dieser Störung Rechnung tragen konnten.

Fig. 22 zeigt den gemessenen Widerstand als Funktion der Zeit, beim Umschalten von 40 Volt/cm auf 600 Volt/cm und umgekehrt. Wir sehen, dass beim Einschalten der hohen Spannung der Widerstand innerhalb sehr kurzer Zeit auf ein Minimum fällt und nachher durch Ionenverarmung wieder wächst.

Eine richtige Messung des Widerstandes erfordert so viel Zeit (etwa 10 Sekunden), dass es unmöglich ist, auf diese Weise das

Minimum genau durchzumessen. Stellt man aber die Brücke nicht mehr neu ein, nachdem umgeschaltet worden ist, so findet man, dass der Nullstrom nach 1 bis 2 Sekunden seinen Maximalwert erreicht hat, und dass also der Widerstand nach dieser Zeit sein Minimum erreicht.

Wir nehmen an, dass diese schnelle Abnahme der Orientierung der Schwärme zugeschrieben werden muss. Die Grösse der Einstellzeit (1 bis 2 Sek.) ist sehr gut zu verstehen, wenn wir bedenken, dass wir, wenn wir mit Wechselstrom den Einfluss eines Magnetfeldes auf den Widerstand bestimmen, bei 50 und 100 Volt/cm Einstellzeiten von 30 und 4 Sekunden gefunden haben. In der Praxis finden wir also den Einfluss der Orientierung auf den Widerstand dadurch, dass wir die Ionenverarmungskurve nach links extrapolieren bis zu dem Moment, wo umgeschaltet wurde.

Beim Umschalten von 600 auf 40 Volt/cm zeigt sich ein viel kleinerer Sprung im Widerstand. Diese Erscheinung ist sofort zu verstehen, wenn wir bedenken, dass der vorliegende Fall gut vergleichbar ist mit dem Fall, wo wir ein Magnetfeld ausschalteten, und mit einer Feldstärke von 50 Volt/cm (Wechselspannung) die auftretende Widerstandsänderung bestimmten. In diesem Fall fanden wir (Fig. 20) eine Einstellzeit von etwas mehr als einer Minute. Eine ähnliche Einstellzeit ist auch hier zu erwarten. Innerhalb dieser Minute ist aber der Widerstand durch Ionenanreicherung schon wieder erheblich kleiner geworden; deshalb kann ein hohes Maximum nicht entstehen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die Kurven auf zwei Weisen bestätigt:

1°. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Minuten ist eine normale Ionenanreicherungskurve erreicht: das ist gerade die Zeit, die zur Desorientierung der Schwärme nötig ist.

2°. Extrapoliert man die normale Anreicherungskurve nach links, so findet man beim Umschalten einen Sprung, der ungefähr ebenso gross ist wie der Sprung beim Umschalten von 40 auf 600 Volt/cm.

Kontrollmessungen im isotropen Temperaturgebiet lieferten Ionenverarmungs- und Anreicherungskurven, die genau so aussahen wie die im anisotropen Gebiet gefundenen; die Sprünge aber fehlten vollständig.

Für die relative Änderung des Widerstandes fanden wir bei Umschaltung von 40 Volt/cm auf höhere Feldstärken F die

folgenden Werte in % (bei zwei verschiedenen Temperaturen T gemessen).

TABELLE V.

$T \backslash F$	40	100	200	300	450	500	600	700	1100
120	0	5,4	11,0	11,8	—	14,3	13,9	15,6	16,8
128,3	0	3,5	7,8	9,3	11,5	—	12,2	—	—

Aus dem graphischen Bild dieser Tabelle können wir eine Schätzung machen über die Widerstandsänderung beim Umschalten von 0 auf 40 Volt/cm, und finden dann für Umschaltung von 0 auf F Volt/cm folgende Werte:

TABELLE VI.

$T \backslash F$	0	40	100	200	300	450	500	600	700	1100
120	0	1,8	7,2	12,8	13,6	—	16,1	15,7	17,4	18,6
128,3	0	1,2	4,7	9,0	10,5	12,7	—	13,4	—	—

Beide Messreihen sind in Fig. 23 und 24 dargestellt.

In diesen Figuren ist auch die von ORNSTEIN (14) theoretisch hergeleitete Kurve für die Grösse des Effektes als Funktion der Feldstärke eingezeichnet. Durch passende Wahl der beiden Masstäbe kann man versuchen, diese Kurve mit den gemessenen Punkten zur Deckung zu bringen.

Bei Fig. 23 gelingt dies ziemlich gut, bei Fig. 24 sogar sehr gut. Wären die drei folgenden Annahmen erlaubt:

- 1°. Die Orientierung wird durch Dipolmoment verursacht,
 - 2°. Die Störung durch Strömung ist zu vernachlässigen,
 - 3°. Die Anwendung der statischen Betrachtungen ist bei dieser Frequenz noch erlaubt,
- dann könnte man durch Vergleich der eingezeichneten Masstäbe

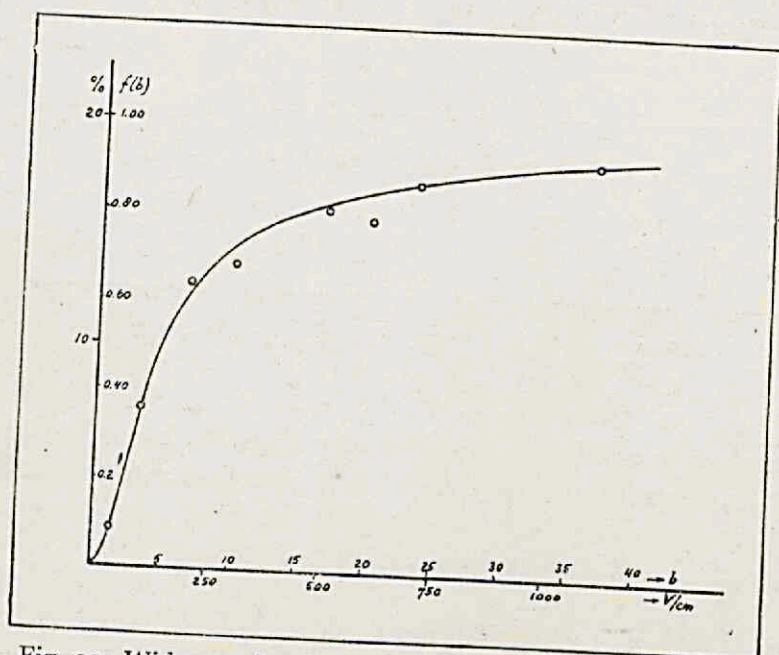


Fig. 23. Widerstandsänderung im elektrischen Feld ($120^\circ C$).

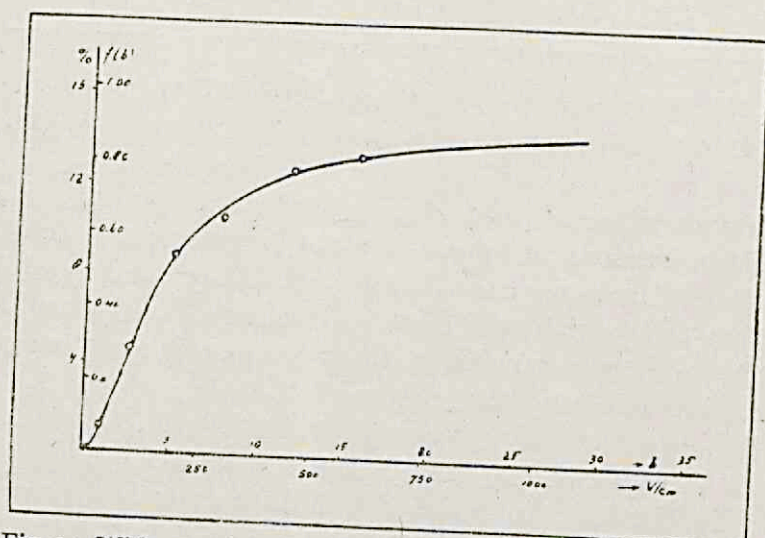


Fig. 24. Widerstandsänderung im elektrischen Feld ($128.3^\circ C$).

die Sättigungswerte S des Effektes sowie die Grösse p des Dipolmomentes bestimmen. Man würde dann finden:

TABELLE VII.

T	S	p
120	20%	$54 \cdot 10^{-14}$
128,3	16,2%	$42 \cdot 10^{-14}$

Diese Zahlen haben jedoch wenig Wert, weil die drei gemachten Voraussetzungen bestimmt nicht alle richtig sind. Dass die zweite Annahme nicht ganz richtig ist, haben wir bei den Versuchen im Magnetfeld schon gesehen.

Dass die dritte Voraussetzung bestimmt falsch ist, konnten wir auf direkte Weise nachweisen. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Sind die statischen Betrachtungen noch anwendbar, so muss sich der Widerstand des Präparates während einer Periode noch ändern. Diese Änderung hat zur Folge, dass bei Benutzung sinusförmiger Spannungen in den Strömen in der Brücke Obertöne entstehen, wodurch die Schärfe der Nulleinstellung schlechter wird. Durch Messung dieser Schärfe können wir also feststellen ob die statischen Betrachtungen noch angewandt werden dürfen. Sei nun die auf das Präparat einwirkende Spannung:

$$E = E_0 \sin \omega t.$$

Wir nehmen an, dass die statischen Betrachtungen angewandt werden dürfen. Die Brücke sei eingestellt auf denjenigen Widerstand, den das Präparat bei einer Gleichspannung $E_1 = \alpha E_0$ haben würde ($0 < \alpha < 1$).

Die Stromstärke i in dem Nullpunktsinstrument ist dann proportional mit der Spannung E und mit dem Unterschied zwischen dem Widerstand bei E Volt und bei E_1 Volt; so lange die Widerstandsänderung klein ist, ist sie proportional mit dem Quadrat der Spannung (14); wir können also schreiben:

$$i = K \cdot E (E^2 - E_1^2) = K \cdot \sin \omega t (\sin^2 \omega t - \alpha^2) E_0^3.$$

Für festes α hat diese Funktion von t einen extremen Wert für:

$$\cos \omega t = 0, \text{ nämlich } i = \pm (1 - \alpha^2) K E_0^3$$

und für

$$\sin \omega t = \frac{\pm \alpha}{\sqrt{3}}, \text{ nämlich } i = \pm \frac{2 \alpha^3}{3 \sqrt{3}} K E_0^3.$$

Einstellung der Brücke auf minimalen Ausschlag des Galvanometers bedeutet nun, dass wir α so lange ändern, bis das grösste dieser beiden Extreme minimal ist. Dies ist der Fall, wenn beide Extreme gleich gross sind, nämlich für $\alpha = \frac{1}{2}\sqrt{3}$. Bei dieser Einstellung wird der Nullstrom:

$$i = K E_0^3 (\sin^3 \omega t - \frac{3}{4} \sin \omega t) = - \frac{1}{4} K E_0^3 \sin 3 \omega t.$$

d.h. ein reiner Sinusstrom der Frequenz 3ω , mit Amplitude $\frac{1}{4} K E_0^3$.

Bei dieser Berechnung haben wir Proportionalität zwischen dem Momentanwert der Spannung und dem des Galvanometerausschlages angenommen, d.h. gleiche Empfindlichkeit des Instrumentes für die verschiedenen Frequenzen. Nun hat das benutzte Instrument eine maximale Empfindlichkeit bei etwa 50 Hertz. Im extremen Fall, wo das Galvanometer nur Frequenzen von 50 Hertz anzeigen würde, hätten wir aber das gleiche α gefunden, weil, wie wir gesehen haben, gerade bei diesem Wert von α auch die Grundschiwingung nicht mehr vorkommt. Wir können also ruhig annehmen, dass der gefundene Wert von α auch im praktischen Fall richtig ist.

Da der minimale Wert des Nullstromes im anisotropen Gebiet $\frac{1}{4} C E_0^3$, im isotropen Gebiet dagegen theoretisch gleich Null ist, müssen wir, wenn die Verwendung der statischen Betrachtungen noch erlaubt ist, einen Unterschied zwischen der Einstellschärfe in beiden Gebieten finden können. Es zeigte sich aber, dass bei sehr sorgfältiger Kompensation der Kapazitäten in beiden Fällen der Galvanometerausschlag bis unter $\frac{1}{5}$ mm herabgesetzt werden konnte: der Unterschied beider Ausschläge betrug nicht mehr als $\frac{1}{10}$ mm.

Aus der Empfindlichkeit des Galvanometers bei 50 und 150 Hertz (gemessen durch Vergleich mit einem Vakuumthermometer) und dem Ausschlag des Galvanometers bei einer Einstellung der Brücke die um 1% falsch ist, lässt sich berechnen, dass die gefundene Differenz von höchstens $\frac{1}{10}$ mm mehr als 12 mal so klein ist als theoretisch zu erwarten war. Hieraus geht hervor dass die statischen Betrachtungen bei 50 Hertz schon nicht mehr angewandt werden dürfen.

Wir möchten zu dieser Berechnung noch einige Bemerkungen machen:

1°. Wären die statischen Betrachtungen richtig gewesen, so hätten wir die Brücke auf $\alpha = \frac{1}{2}\sqrt{3}$ eingestellt, d.h. auf den Wider-

stand, den das Präparat für $E_1 = E_0 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3} = 1,22$ Eff. Spannung gehabt hätte, eine Korrektur, die in Fig. 23 und 24 schon angebracht ist.

2°. Die Annahme, dass die Widerstandsänderung proportional mit dem Quadrat der Feldstärke ist, ist nicht ganz richtig, und es ist daher wichtig zu kontrollieren, ob die Werte von α , die wir bei einer anderen Abhängigkeit erhalten, sich erheblich von dem gefundenen Wert 0,866 unterscheiden. Nehmen wir zB. eine Proportionalität mit $|E|$ an, dann finden wir für den Wert α , bei dem die Grundschiwingung ganz verschwindet: $\alpha = 0,849$, also einen Unterschied von nur etwa 2%. Bei der wirklich bestehenden Abhängigkeit wird die Abweichung auch nicht viel grösser sein.

3°. Nehmen wir an, dass 50 Hertz in dem Frequenzgebiet liegt, wo die Schwärme auf die von KAST (4) beschriebene Weise „umklappen“, dann ist kein Unterschied in der Schärfe der Einstellung zu erwarten.

Konstante Magnetfelder (Verlustmessungen).

Nachdem wir mit Gleichstrom und mit 50 Per. Wechselstrom den Einfluss eines Magnetfeldes auf die Leitfähigkeit studiert hatten, schien es uns interessant, diesen Einfluss auch mit hochfrequenter Wechselspannung zu untersuchen, d.h. die Änderungen des dielektrischen Verlustes bei etwa 10^4 – 10^6 Hertz zu beobachten, die in einem *p*-Azoxyanisol-Präparat auftreten, wenn wir ein Magnetfeld, parallel zu den elektrischen Kraftlinien, einschalten. Zur Erregung des Magnetfeldes wurde wiederum die grosse Spule benutzt; die Feldstärke war etwa 1000 Gauss.

Wir haben nun das Verhältnis $tg \delta' / tg \delta$ zu bestimmen, worin:

$tg \delta = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2}$ den Verlust ohne Magnetfeld, und

$tg \delta' = \frac{V_1 - V_2'}{V_2'} \frac{\Delta C}{C_1 - C_2}$ den Verlust mit Magnetfeld vorstellt.

ΔC ist in beiden Fällen gleich gross, während wir den Unterschied in den $C_1 - C_2$ Werten, d.h. in den Dielektrizitätskonstanten, gegenüber den Änderungen in der Leitfähigkeit vernachlässigen können. Es ist also:

$$\frac{tg \delta'}{tg \delta} = \frac{V_2}{V_2'} \frac{V_1 - V_2'}{V_1 - V_2};$$

wir brauchen also nur Spannungen zu messen. Der Platinkondensator wurde verwendet, mit einem Plattenabstand von 1 mm und thermoelektrischer Temperaturmessung.

Ausser V_1 , V_2 und V_2' wurde noch die Einstellzeit τ gemessen, die verging bis der Verlust konstant geworden war, d.h. V_2' seinen Endwert erreicht hatte. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen, Spannungen und Frequenzen gemessen. Die beiden im zweiten Kapitel angegebenen Methoden I und II wurden verwendet.

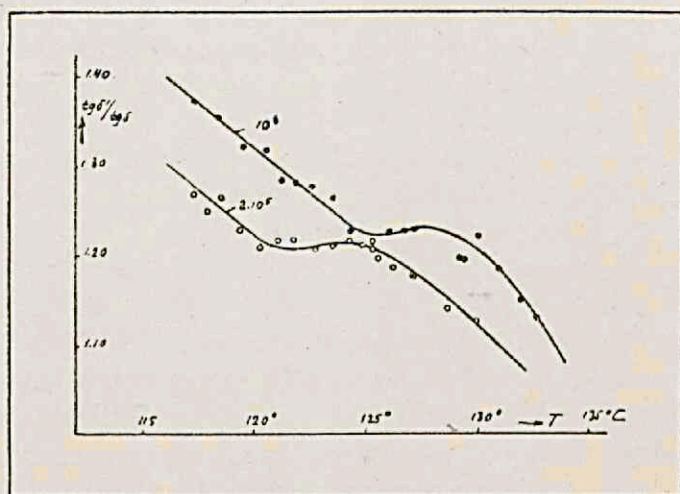


Fig. 25. Verluste im Magnetfeld (Methode II).

Fig. 25 zeigt einige Resultate bei konstanter Frequenz, mit einer Feldstärke von 53 Volt/cm gemessen. Bei bestimmten Temperaturen treten Unregelmässigkeiten auf. Diese Temperaturen T_k verschieben sich langsam mit der Frequenz, wie Tabelle VIII angibt:

TABELLE VIII.

n	10^4	2.10^5	5.10^5	10^6
T_k	117,8	122,5	123,6	125,4

Wir nehmen an, dass bei den genannten Temperaturen die benutzte Frequenz gerade die kritische ist.

Fig. 26 zeigt einige Kurven, die bei konstanter Temperatur mit der gleichen Feldstärke gemessen sind. Bei sehr niedrigen und sehr hohen Frequenzen verlaufen diese Kurven ganz flach; dazwischen findet man eine deutliche Zunahme von etwa 5%.

Eine derartige Änderung kann nur dort auftreten, wo die durch das elektrische Feld hervorgerufene Ordnung sich erheblich ändert, d.h. in der Nähe der kritischen Frequenz. Aus Fig. 26

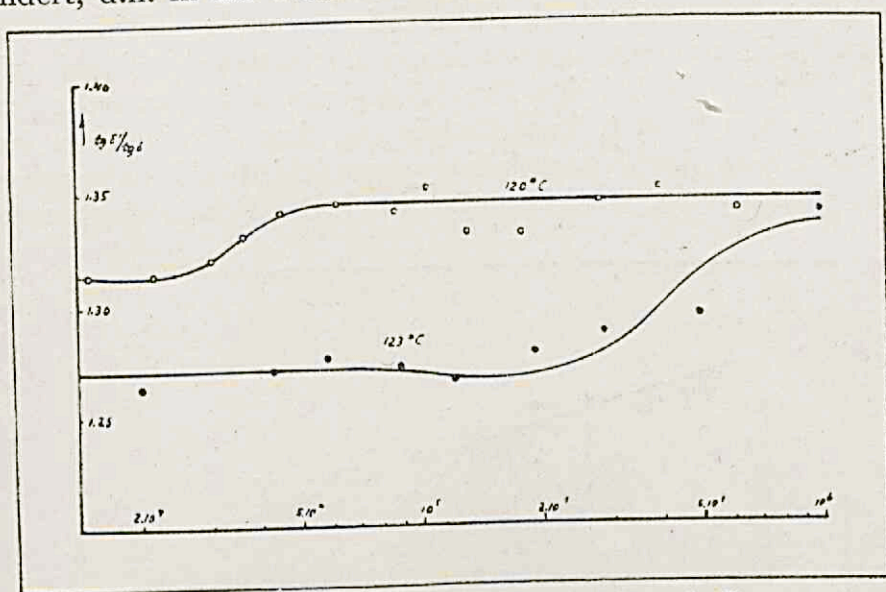


Fig. 26. Verluste im Magnetfeld (Methode I).

sind also auch die kritischen Frequenzen zu ersehen. Man sieht, wie diese Frequenzen sich schnell mit der Temperatur verschieben. Es ist nicht ohne weiteres zu sagen, ob die kritische Frequenz n_k am Anfang oder am Ende des Anstieges liegt. Nehmen wir an, dass sie in der Mitte liegt, dann finden wir:

TABELLE IX.

n_k	$3,6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$
T	120	123

Wie zu erwarten war, decken sich die Kurve, die n_k als Funktion von T , und diejenige, die T_k als Funktion von n gibt, gut. Diese Kurve stimmt bis auf eine Temperaturverschiebung von etwa 2° mit derjenigen von Fig. 12 überein. Dieser Unterschied ist zu verstehen, wenn man bedenkt, dass das jetzt gebrauchte Präparat schon sehr viel verwendet worden ist, und dass nach KAST (23) bei längerer Benutzung stets eine Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen, d.h. nach höheren Temperaturen auftritt.

Fig. 27 gibt die Einstellzeiten τ , die bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen gemessen wurden, jeweils bei einer Feldstärke von 53 Volt/cm. Die Einstellzeiten liegen zwischen 8 und 14 Sekunden; sie sind also viel grösser als die Zeiten, die mit Gleichstrom gemessen wurden, und stimmen gut überein mit den Werten, die bei den Durchlässigkeitsmessungen gefunden wurden. Wir können daraus schliessen, dass die Strömung bei diesen hohen Frequenzen keine wesentliche Rolle mehr spielt. Diese Behauptung wird bestätigt durch das Fehlen einer syste-

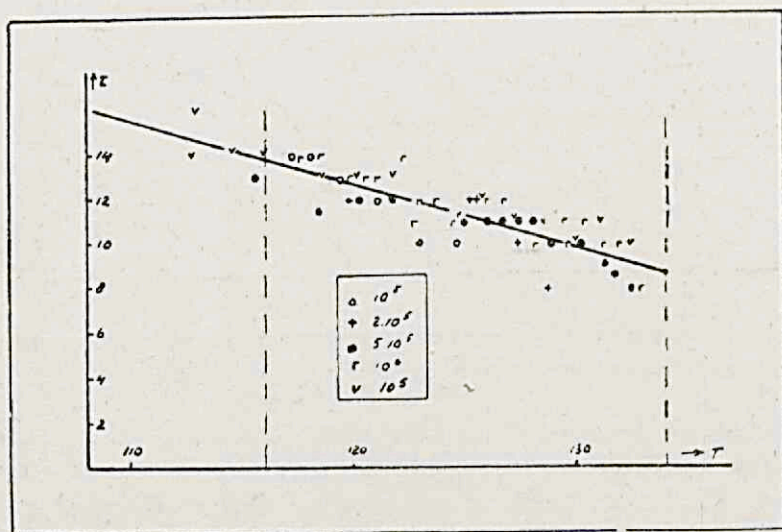


Fig. 27. Einstellzeiten des Verlustes im Magnetfeld.

matischen Frequenzabhängigkeit. Bei grösserem Plattenabstand (4 mm) wurden ähnliche Werte für τ gefunden. Die Trägheit wird also nicht hauptsächlich durch Wandwirkung verursacht.

Da aus Fig. 26 hervorgeht, dass die Messung von $\tan \delta' / \tan \delta$ als Funktion der Frequenz eine brauchbare Methode zur Auffindung der kritischen Frequenzen liefert, und weil diese Methode den Vorteil hat, dass wir uns auf Spannungsmessungen beschränken und dadurch eine grössere Genauigkeit erreichen können als bei den früheren Methoden, haben wir diese Methode benutzt, um zu untersuchen, ob die kritische Frequenz eine Abhängigkeit von der Feldstärke zeigt. Da die Spannungen zu diesem Zweck erheblich erhöht werden mussten, wurde die in Fig. 16 angegebene Schaltung benutzt. Wir haben mit Feldstärken von 160 bis 1280 Volt/cm gemessen (bei konstanter

Temperatur). Bei diesen Messungen wurde ein neues Präparat verwendet.

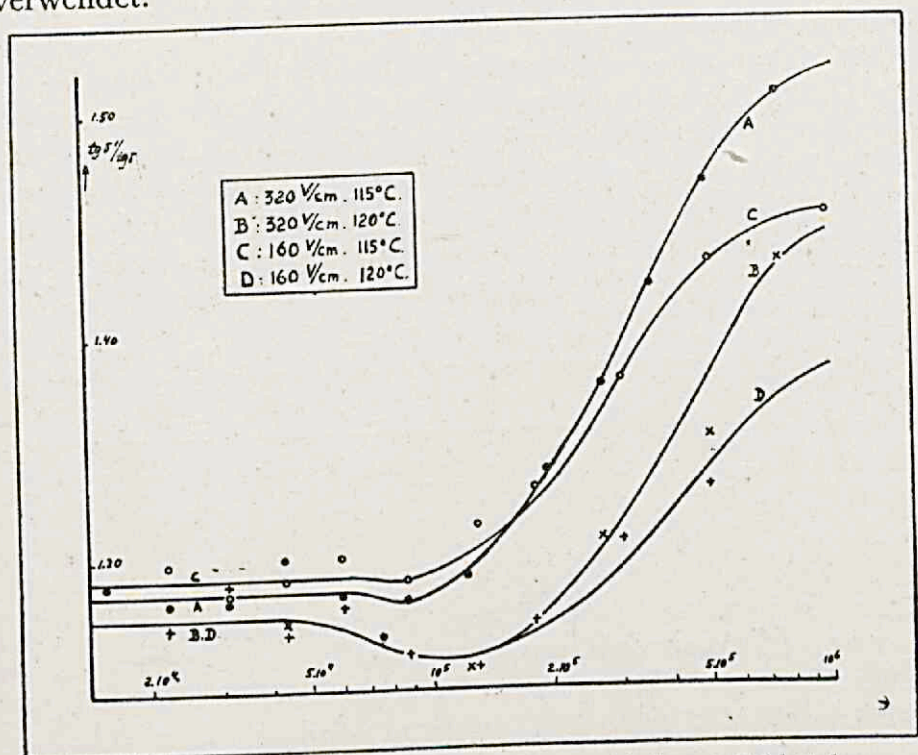


Fig. 28. Verluste im Magnetfeld bei verschiedenen Feldstärken.

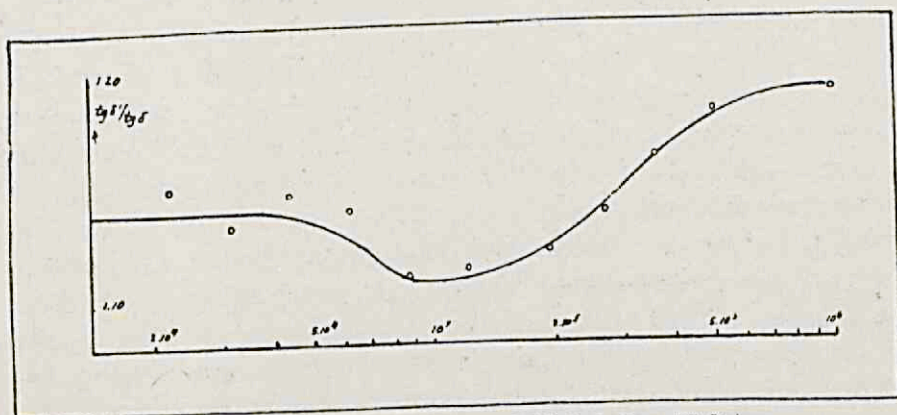


Fig. 29. Verluste im Magnetfeld bei 640 Volt/cm.

Fig. 28 zeigt die gefundenen Kurven bei 115 und 120°C., mit Feldstärken von 160 und 320 Volt/cm, Fig. 29 eine Kurve bei 115°C mit einer Feldstärke von 640 Volt/cm. Bei 1280 Volt/cm hatte das Magnetfeld keinen merkbaren Einfluss mehr auf den

Verlust, d.h. die Änderungen waren kleiner als 1%, in Übereinstimmung mit einer ersten orientierenden Messung bei 1000 Volt/cm, wo kein Effekt auftrat.

Wir ziehen nun die folgenden Schlüsse:

1°. Nehmen wir an, dass die Frequenz, bei der der Anstieg von $tg\delta'/tg\delta$ zur Hälfte erfolgt ist, die kritische Frequenz ist, so ist keine merkbare Verschiebung der kritischen Frequenz mit der Feldstärke vorhanden, weder bei 115°, noch bei 120°C.

2°. Die Werte von $tg\delta'/tg\delta$ weit unterhalb und weit oberhalb der kritischen Frequenz sind bei 115° C folgende:

TABELLE X.

V/cm	53	160	320	640	1000
Unterhalb n_k	1,25	1,29	1,28	1,14	1,00
Oberhalb n_k	1,34	1,46	1,52	1,19	1,00

Die Werte in beiden Reihen steigen anfänglich mit der Feldstärke, um nachher wieder bis zum Wert 1,00 abzufallen. Dieses eigenartige Verhalten ist, wenigstens qualitativ, folgendermassen zu verstehen: Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Leitfähigkeit wächst zunächst langsam, dann schneller mit der Feldstärke und strebt bei grossen Feldstärken einem Grenzwert zu (vrgl. zB. Fig. 24). Der Einfluss des Magnetfeldes ist am grössten bei derjenigen Feldstärke, bei der wir uns im steilsten Teil der beschriebenen Kurve befinden, d. h. wenn die Widerstandsänderung durch das elektrische Feld ungefähr die Hälfte ihres Sättigungswertes erreicht hat. Sowohl bei grösseren als auch bei kleineren Feldstärken wird der Einfluss des Magnetfeldes kleiner.

Wir finden nun unterhalb der kritischen Frequenz, also bei Parallelstellung der Schwärme, einen maximalen Einfluss des Magnetfeldes bei etwa 200 Volt/cm, in guter Übereinstimmung mit der Kurve in Fig. 24, die bei 180 Volt/cm die Hälfte ihres Sättigungswertes erreicht hat, und mit den alten Kurven von SVEDBERG, die bei etwa 150–250 Volt/cm am steilsten sind.

Dass wir auch oberhalb der kritischen Frequenz, d. h. bei Querorientierung der Schwärme, einen maximalen Einfluss bei einer Feldstärke von etwa 250 Volt/cm finden beweist, dass der querorientierende Effekt oberhalb der kritischen Frequenz eine ähnliche Feldstärkeabhängigkeit zeigt wie der parallelorientierende Effekt bei niedrigeren Frequenzen.

3°. Die Kurve in Fig. 29 zeigt direkt vor dem Anstieg eine deutliche Einsenkung, die bei den Kurven von Fig. 28 auch schon angedeutet ist. Diese Erscheinung erklärt sich vielleicht aus der Annahme, dass bei dieser Frequenz sowohl die Querorientierung als auch die Parallelorientierung sehr schwach ist, und wir uns somit wieder in einem weniger steilen Teil der Kurve befinden. Es ist daher vielleicht richtiger, wenn wir den tiefsten Punkt dieser Einsenkung als die kritische Frequenz betrachten. Auch dann finden wir keine Abhängigkeit von der Feldstärke.

4°. Dass bei 1000 Volt/cm, unterhalb der kritischen Frequenz, der Wert der Verluständerung durch das Magnetfeld schon kleiner als 1% ist, ist in guter Übereinstimmung mit den Kurven von Fig. 23 und 24, die bei dieser Feldstärke schon etwa 90% ihres Sättigungswertes erreicht haben, und dort schon ganz flach verlaufen. Dass auch oberhalb der kritischen Frequenz bei 1000 Volt/cm keine messbare Änderung mehr da ist, beweist, dass auch der querstellende Effekt bei dieser Feldstärke seinen Sättigungswert schon fast erreicht hat.

Trägheitserscheinungen beim Einschalten eines elektrischen Wechselfeldes.

Auch wenn wir ein Wechselfeld von 10^4 – 10^6 Hertz einschalten, kann man erwarten, dass Trägheitserscheinungen auftreten, d.h. dass der Verlust nicht gleich seinen konstanten Endwert erreicht. Die Beobachtung dieser Erscheinungen wird durch die folgenden Tatsachen sehr erschwert:

1°. Die Effekte sind sehr klein; die Messgenauigkeit muss somit sehr gross sein.

2°. Die Verlustmessung muss in sehr kurzer Zeit stattfinden.

3°. Sehr kleine Schwankungen in der Frequenz des Generators wirken schon sehr störend.

4°. Das Voltmeter hat noch eine gewisse Trägheit (Temperatureinstellung des Heizfadens), die die Resultate sehr leicht fälschen kann.

Die zweite Schwierigkeit konnte leicht dadurch aufgehoben werden, dass der Resonanzkreis vorher schon auf V_2 abgestimmt wurde; dann wurde der Messkondensator 6 Minuten lang ausgeschaltet, und nachdem er dann wieder eingeschaltet war, wurde beobachtet, ob V_2 sich noch mit der Zeit änderte.

Die vierte Schwierigkeit, die anfangs jede Messung unmöglich

machte, wurde dadurch aufgehoben, dass beim Ausschalten des Messkondensators gleichzeitig ein Hilfskondensator eingeschaltet wurde, der so eingestellt war, dass das Voltmeter die gleiche Spannung erhielt wie in dem Fall, wo der Messkondensator eingeschaltet war, und die Triode also auf der gleichen Temperatur blieb.

Durch die erste und die dritte Ursache blieben die Messungen trotzdem sehr ungenau, und wir werden daher die Resultate nur qualitativ geben. Es wurde gefunden, dass V_2 sich noch änderte, nachdem der Messkondensator eingeschaltet war, und zwar unterhalb der kritischen Frequenz im Sinne wachsenden Verlustes, und oberhalb der kritischen Frequenz im Sinne abnehmenden Verlustes. Hierdurch werden die Parallelstellung unterhalb und die Querstellung oberhalb der kritischen Frequenz noch einmal bestätigt.

Die Einstellzeiten waren von der Grössenordnung von 1 Minute.

IV. DISKUSSION DER EXPERIMENTE.

Wir wollen jetzt versuchen, uns ein Bild von dem Verhalten der Schwärme in elektrischen Wechselfeldern zu machen. Wir gehen von folgenden experimentellen Resultaten aus:

1°. Es gibt eine temperaturabhängige kritische Frequenz. Dies folgt:

- a. Aus den Röntgenaufnahmen von KAST,
- b. den Verlustmessungen (Kap. II),
- c. den Verlustmessungen im Magnetfeld.

2°. Unterhalb der kritischen Frequenz haben die Schwärme eine Vorzugsrichtung parallel zu den elektrischen Kraftlinien, oberhalb der kritischen Frequenz senkrecht zu den Kraftlinien. Dies folgt:

- a. Aus den Röntgenaufnahmen von KAST,
- b. den Verlustmessungen im Magnetfeld,
- c. den Trägheitserscheinungen beim Einschalten des elektrischen Wechselfeldes.

3°. Die kritische Frequenz ist unabhängig von der Feldstärke.

4°. Die Einstellzeiten beim Einschalten elektrischer oder magnetischer konstanter oder Wechselfelder haben die Grössenordnung von Minuten; sie können durch das Auftreten von Strömungen bis zu der Grössenordnung von Sekunden herabgesetzt

werden. Bei Frequenzen von etwa 10^5 Hertz stören diese Strömungen, auch bei den höchsten Feldstärken, nicht mehr.

5°. Die Zeit, welche die Wärmebewegung zur Zerstörung einer Orientierung braucht, ist, obgleich etwas grösser, immer von der gleichen Grössenordnung wie die Zeit, die das Feld braucht um diese Orientierung hervorzurufen (wenn die letztgenannte Zeit nicht durch Strömungen erheblich herabgesetzt ist).

6°. Bei einem elektrischen Wechselfeld von 50 Hertz dürfen die statischen Betrachtungen nicht mehr angewandt werden.

7°. Die Strömungen im Präparat können beschleunigend und desorientierend wirken; sie können niemals eine Orientierung hervorrufen.

Um zu sehen, inwieweit das von KAST (4) gegebene Bild geändert werden muss, gehen wir mit ihm von folgenden Annahmen aus:

A. Die Querorientierung wird verursacht durch die dielektrische Anisotropie.

B. Die Parallelorientierung ist, jedenfalls bei solchen Frequenzen, bei denen die statischen Betrachtungen noch anwendbar sind, dem permanenten Dipolmoment zuzuschreiben.

Kontrollieren wir jetzt inwiefern seine weiteren Schlüsse in Übereinstimmung sind mit dem von uns gesammelten Tatsachenmaterial.

Der Übersichtlichkeit wegen wollen wir hierzu die folgenden Frequenzgebiete unterscheiden:

I. Das Gebiet, in dem sowohl die Einstellzeit des orientierenden Momentes bei einer Spannungserhöhung als die Einstellzeit der desorientierenden Wärmebewegung bei einer Spannungs-erniedrigung gegenüber der halben Schwingungszeit vernachlässigt werden darf. In diesem Gebiet dürfen die statischen Betrachtungen noch angewandt werden. In der Bezeichnung von KAST können wir I charakterisieren durch:

$$2\pi\tau << 1$$

$$2\pi\tau' << 1$$

Aus (6) geht hervor dass die obere Grenze von I unterhalb von 50 Hertz liegt.

II. Das Gebiet, in dem der in I skizzierte Zustand zerstört wird durch denjenigen Effekt, der bei der oberen Grenze von I anfängt.

Aus (5) sowie aus den Betrachtungen von KAST geht hervor,

dass $\tau' < \tau$ ist; die obere Grenze von I wird daher dadurch bestimmt, dass τ und $\frac{1}{2\nu}$ vergleichbare Grössen werden. Gebiet II wird somit charakterisiert durch:

$$2\nu\tau \text{ nicht } \ll 1 \quad 2\nu\tau' \ll 1$$

Die Grösse dieses Gebietes wird bestimmt durch das Verhältnis τ/τ' . Da nach (5) τ und τ' von der gleichen Grössenordnung sind, ist II nur sehr klein.

III. Das Gebiet, in dem der in I skizzierte Zustand auch durch den zweiten Effekt zerstört wird, in dem sich aber das Röntgenbild noch nicht ändert. In der Bezeichnung von KAST gilt also für III:

$$2\nu\tau \text{ nicht } \ll 1 \quad 2\nu\tau' \text{ nicht } \ll 1 \quad \nu < 25000.$$

In diesem Gebiet fängt der Widerspruch mit den von KAST gezogenen Schlüssen an. Nach seiner Auffassung gibt es überhaupt kein Gebiet III, und die obere Grenze von II wird durch $\nu \sim 25000$ gegeben.

Aus (6) und (5) geht aber hervor, dass die obere Grenze von II nur wenig oberhalb 50 Hertz liegen kann, und jedenfalls weit unter 25000 Hertz liegt. Das Gebiet III muss also wirklich bestehen.

IV. Das Gebiet in dem nach den Röntgenaufnahmen die Orientierung weniger gut wird. Dieses Gebiet liegt ungefähr zwischen 25000 und 300.000 Hertz. Nach KAST sollte dieses Gebiet charakterisiert werden durch:

$$2\tau'\nu \text{ nicht } \ll 1 \quad 2\tau'\nu < 1.$$

Nach unseren Auffassungen gilt schon überall in IV:

$$2\tau'\nu \gg 1.$$

Dies führt nun zu dem Hauptwiderspruch mit der Auffassung von KAST, der die kritische Frequenz ν_0 als diejenige deutet für die gilt:

$$2\tau'\nu_0 = 1$$

was nach unsren Resultaten nicht richtig ist.

V. Das Gebiet oberhalb der kritischen Frequenz, in dem also die Querstellung auftritt. Die Erscheinungen in diesem Gebiet möchten wir auf die gleiche Weise wie KAST deuten.

Zu dem gleichen Widerspruch kommt man auch, wenn man bedenkt, dass τ' und damit auch die Frequenz $\nu_0 = \frac{1}{2\tau}$, stark ab-

hängig ist von der Feldstärke. Wir haben aber gesehen, dass die kritische Frequenz sich nicht mit der Feldstärke ändert; die kritische Frequenz kann also nicht $\nu_0 = \frac{1}{2\tau'}$ sein.

Auch in den folgenden Punkten sind wir mit den Auffassungen von KAST nicht ganz einverstanden:

- 1°. inbezug auf die Lage der oberen Grenze von I;
- 2°. dass schon ein kleiner Bruchteil der von ihm benutzten Feldstärke genügt zur vollständigen Orientierung der Schwärme;
- 3°. Inbezug auf die Deutung der Zunahme der Querorientierung als Abnahme der Amplitude der Schwingungen um die Gleichgewichtslage;
- 4°. dass für $2\nu\tau \gg 1$ die Rückwirkung der Wärmebewegung überhaupt nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht;
- 5°. dass bei Überschreitung der Frequenz $\nu = \frac{1}{2\tau}$ die Orientierung etwas schlechter wird.

Da wir jedoch gezeigt haben, dass die Grundlage der Betrachtungen, nämlich die Deutung der kritischen Frequenzen, nicht richtig ist, so scheint es uns nicht wichtig, auf diese Einzelheiten näher einzugehen.

Wir werden jetzt versuchen, das von KAST entworfene Bild noch zu retten, durch Anwendung einiger Argumente, die er uns mündlich mitteilte:

Erstes Argument. Bei Änderung der Stärke eines Magnetfeldes spielt bei der Neueinstellung der Schwärme die Wärmebewegung eine grosse Rolle, während beim „Umklappen“ nach KAST der neue Zustand gleich stark geordnet ist wie der alte, und die Wärmebewegung daher nicht ins Gewicht fällt. Es ist also denkbar, dass τ' sehr viel kleiner ist als die Einstellzeiten, die wir bei unsern Versuchen in stationären magnetischen und elektrischen Feldern fanden. In diesem Fall würde der erste von uns gegebene Beweis seinen Wert verlieren; der zweite (das Fehlen einer Feldstärkeabhängigkeit) würde aber richtig bleiben. Man kann jedoch gegen das von KAST gegebene Argument folgendes anführen: auch die Zeit, die ein Schwarm braucht, um aus einer willkürlichen Stellung in die Parallelstellung überzugehen, sollte dann sehr viel kleiner sein als die gemessene Einstellzeit beim Einschalten des Feldes. In diesem Fall sollte man also beim Einschalten folgendes wahrnehmen: zunächst in äusserst kurzer

Zeit eine vollständige Parallelorientierung der Schwärme, und erst dann, während mehrerer Sekunden, oder sogar Minuten, die Einstellung des neuen Gleichgewichtes. Derartige Erscheinungen sind weder bei den Extinktionsmessungen, noch bei den Leitfähigkeitsmessungen, je gefunden worden.

Zweites Argument. Die „Umklappzeit“ würde nur dann so äusserst kurz sein, wenn der Anfangszustand schon in hohem Masse geordnet war: alle Schwärme würden dann gleichzeitig und auf die gleiche Weise umklappen, und sich dabei nicht merklich hindern. Auch in diesem Fall würde unser zweiter Beweis richtig bleiben. Gegen dieses zweite Argument kann man folgendes anführen: nur bei sehr hohen Feldstärken besteht eine gute Orientierung; man sollte somit bei niedrigen Feldstärken niemals eine so hohe kritische Frequenz finden können, während wir doch derartige Frequenzen beobachtet haben bei allen Feldstärken zwischen 60 und 1300 Volt/cm.

Drittes Argument. Ein einzelner Schwarm würde nur dann eine so ausserordentlich kurze Umklappzeit haben, wenn er sich anfänglich genau in der labilen Gleichgewichtslage befunden hätte. Auch hierdurch wird der zweite Beweis noch nicht angegriffen. Aus diesem Argument sollte man aber den Schluss ziehen dürfen, dass die Schwärme, die gerade in der labilen Lage sind, die Hauptrolle bei der Erscheinung spielten.

Da dies bei den niedrigen Feldstärken bestimmt nicht der Fall ist, so ist auch dieses Argument nicht stichhaltig.

Wir glauben nun die Unrichtigkeit der Annahme von KAST genügend bewiesen zu haben, und wollen nun sehen, zu welchen Schlüssen das aufgestellte Schema uns führt. Die Frequenz ν_0 , die durch $2\nu_0\tau' = 1$ bestimmt wird, liegt nach unsrer Auffassung weit unter 25000 Hertz, nämlich im Anfang des Gebietes III. Oberhalb dieser Frequenz kann das permanente Dipolmoment nicht auf die von KAST angegebene Weise zu einer Orientierung der Schwärme führen. Da nach (2) im ganzen Gebiet III eine Parallelorientierung vorliegt, so sind wir gezwungen anzunehmen, dass diese Orientierung auf eine andere Weise entsteht, und dass die kritische Frequenz charakteristisch ist für einen anderen Effekt, der die Einstellung der Teilchen beeinflusst.

Wir wollen erst sehen, ob einer der bekannten apolaren Effekte die Ursache der Parallelstellung sein kann:

1°. Die dielektrische Anisotropie kann dafür nicht in Frage

kommen, denn sie übt einen querorientierenden Einfluss aus.
 2°. In (7) haben wir gesehen, dass auch die Strömung niemals orientierend wirkt. Es müsste dann überdies eine Abhängigkeit der kritischen Frequenz von der Leitfähigkeit existieren, und das ist nach KAST (23) nicht der Fall.

Drittens wäre noch die Anisotropie der Leitfähigkeit als Ursache zu untersuchen. Um die Grösse dieses Effektes zu schätzen, denken wir uns ein kugelförmiges Flüssigkeitsteilchen mit dem Radius R und der Leitfähigkeit $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_2)$ in den drei Hauptrichtungen, das sich in einer Flüssigkeit mit der Leitfähigkeit σ befindet, und in einem elektrischen Feld, dessen Feldstärke in grossem Abstand E ist, während die Hauptachse des Teilchens (in deren Richtung die Leitfähigkeit gleich σ_1 ist) einen Winkel φ bildet mit der Richtung der Kraftlinien in grossem Abstand. Wir berechneten, dass infolge der Anisotropie der Leitfähigkeit dann ein Drehmoment auf das Teilchen ausgeübt wird, dessen Grösse gegeben ist durch:

$$M = \frac{16 \pi^2}{15} \frac{1}{c^2} R^5 \frac{\sigma (\sigma_1 - \sigma_2)}{(2\sigma + \sigma_1)(2\sigma + \sigma_2)} (\sigma E)^2 \sin \varphi \cos \varphi.$$

Die Grösse des Effektes ändert sich also sehr stark mit dem Radius R . Der Faktor E^2 weist auf den apolaren Charakter des Effektes.

Nun ist das Volumen des Schwarmes nach FREEDERICKSZ und ZOLINA (31) etwa $4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$, so dass wir folgendes finden:

$$\begin{aligned} R^5 &\sim 10^{-25} & \frac{16 \pi^2}{15} &\sim 10 & \frac{1}{c^2} &\sim 10^{-21} \\ \frac{\sigma (\sigma_1 - \sigma_2)}{(2\sigma + \sigma_1)(2\sigma + \sigma_2)} &\sim 0,03 & \sigma &\sim 5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ & & E &\sim 600 \text{ Volt/cm} \\ \sigma E &\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ Amp. cm}^{-2} \sim 10^6 \text{ e.s.e.} \\ (\sigma E)^2 &\sim 10^{12} \sin \varphi \cos \varphi < \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Setzen wir diese Werte ein, so finden wir:

$$M \sim 1,5 \cdot 10^{-35}$$

Da das Drehmoment, das bei gleicher Feldstärke durch das Auftreten des elektrischen Dipols verursacht wird, die Grössenordnung 10^{-12} hat, spielt das Moment M bei unseren Überlegungen weiter gar keine Rolle. (Würde man den unsicheren Faktor R^5 so ändern, dass M von der Grössenordnung 10^{-12} wird, so käme man zu Schwarmdimensionen von einigen mm!)

Wir müssen darum eine andere Erklärung suchen, um die vier folgenden Erscheinungen zu verstehen:

1°. Die Parallelorientierung unterhalb der kritischen Frequenz.

2°. Das Wesen der kritischen Frequenz.

3°. Die Desorientierung bei der kritischen Frequenz.

4°. Die Querorientierung oberhalb der kritischen Frequenz.

Im Prinzip möchten wir auf diese vier Fragen die folgenden Antworten geben:

1°. Die Parallelorientierung entsteht durch die Zusammenarbeit des elektrischen Dipolmomentes und der Wärmebewegung.

2°. Die kritische Frequenz ist eine elastische Eigenfrequenz der Schwärme.

3°. Die Desorientierung hat ihren Grund in einer elastischen Resonanzerscheinung.

4°. Die Querorientierung wird durch die dielektrische Anisotropie verursacht. Dass der parallelrichtende Effekt hier nicht mehr wirksam ist, wird durch dem eigentümlichen Charakter der Wärmebewegung verursacht.

Oggleich wir noch weit davon entfernt sind, von den auftretenden Erscheinungen eine genaue quantitative Erklärung zu geben, wollen wir doch versuchen, ein Bild zu entwerfen, das die wesentlichen Züge der Erscheinungen wenigstens qualitativ erklärt.

Wir haben in Kapitel III schon gesehen, dass bei plötzlichen Änderungen des Feldes die elastischen Eigenschaften der Schwärme eine wesentliche Rolle spielen, was auch aus einigen älteren Versuchen von MOLL und ORNSTEIN (32) hervorgeht. Schliesslich legte auch die ausserordentlich starke Temperaturabhängigkeit der kritischen Frequenz den Gedanken nahe, dass die elastischen Eigenschaften hier wirksam sind.

Wir werden versuchen ein Bild der Erscheinungen zu entwerfen, und uns dabei auf ein ganz einfaches Modell beschränken. Wir denken uns also zwei Teilchen A und B , die sich in einer Ebene um feste Punkte drehen können, und die mit einer festen Richtung R die Winkel φ_1 und φ_2 bilden. Die elastischen Eigenschaften führen wir dadurch ein, dass wir annehmen, dass die Teilchen ein elastisches Drehmoment $\alpha(\varphi_1 - \varphi_2)$ bzw. $\alpha(\varphi_2 - \varphi_1)$ aufeinander ausüben. Wir nehmen weiter an, dass beide Teilchen ein Trägheitsmoment M und einen Reibungs-

koeffizienten β haben, während die Brownsche Bewegung unregelmässige Drehmomente F_1 und F_2 hervorruft.

Denken wir uns ein elektrisches Feld $E \sin wt$ in der R -Richtung, dann kommen noch die beiden Drehmomente hinzu:

$-p E \sin wt \sin \varphi$ wegen des Auftretens eines permanenten Dipolmomentes p und

$a E^2 \sin^2 wt \sin \varphi \cdot \cos \varphi$ wegen der dielektrischen Anisotropie.

Die Bewegungsgleichungen für die beiden Teilchen werden nun:

$$M \frac{d^2 \varphi_1}{dt^2} = -\beta \frac{d\varphi_1}{dt} - \alpha (\varphi_1 - \varphi_2) - p E \sin wt \cdot \sin \varphi_1 + \\ + a E^2 \sin^2 wt \cdot \sin \varphi_1 \cos \varphi_1 + F_1$$

und

$$M \frac{d^2 \varphi_2}{dt^2} = -\beta \frac{d\varphi_2}{dt} + \alpha (\varphi_1 - \varphi_2) - p E \sin wt \cdot \sin \varphi_2 + \\ + a E^2 \sin^2 wt \cdot \sin \varphi_2 \cos \varphi_2 + F_2$$

Durch Einführung der neuen Variablen

$$\varphi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \quad \text{und} \quad \psi = \varphi_1 - \varphi_2$$

(φ gibt den Stand der Bissectrix zwischen den beiden Richtungen der Teilchen an, φ den Winkel zwischen beiden Teilchen) ergibt sich:

$$M \cdot \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\beta \frac{d\varphi}{dt} - \frac{p E \sin wt}{2} (\sin \varphi_1 + \sin \varphi_2) + \\ + \frac{a E^2 \sin^2 wt}{4} (\sin 2 \varphi_1 + \sin 2 \varphi_2) + \frac{F_1 + F_2}{2} \quad (1)$$

und

$$M \cdot \frac{d^2 \psi}{dt^2} = -\beta \frac{d\psi}{dt} - 2 \alpha \psi - p E \sin wt (\sin \varphi_1 - \sin \varphi_2) + \\ + \frac{a E^2 \sin^2 wt}{2} (\sin 2 \varphi_1 - \sin 2 \varphi_2) + F_1 - F_2. \quad (2)$$

Setzen wir hierin $E = 0$, dann wird (1) die Bewegungsgleichung der Brownschen Bewegung für ein freies Teilchen, während (2) in die Gleichung für ein quasi-elastisch gebundenes Teilchen übergeht. Hieraus können wir schliessen, dass für $E = 0$ alle Werte von φ gleich wahrscheinlich sind, die ψ -Werte

hingegen eine Maxwell-Boltzmannsche Verteilung zeigen, mit maximaler Wahrscheinlichkeit für $\psi = 0$.

Wird in (1) und (2) $E \sin \omega t$ durch eine konstante Spannung E_0 ersetzt, dann haben wir die Gleichungen für den statischen Fall (Gleichspannung). Bedenkt man noch, dass $p E \gg a E^2$ ist (nach den Röntgenaufnahmen von KAST), dann folgt aus (1) und (2) in diesem Fall (wenn wir noch $\sin \varphi_1$ durch φ_1 , $\sin \varphi_2$ durch φ_2 ersetzen) dass jetzt auch φ eine Maxwell-Boltzmannsche Verteilung zeigt, mit maximaler Wahrscheinlichkeit für $\varphi = 0$. Wir haben dann die normale Parallelorientierung im elektrischen Gleichspannungsfeld.

Um jetzt den dynamischen Fall übersehen zu können, setzen wir wieder $\sin \varphi_1 = \varphi_1$ und $\sin \varphi_2 = \varphi_2$ und vernachlässigen vorläufig den Term mit E^2 . Setzen wir noch $\frac{F_1 + F_2}{2} = F$ und $F_1 - F_2 = \Phi$, dann finden wir:

$$M \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\beta \frac{d\varphi}{dt} - p E \varphi \sin \omega t + F \quad (3)$$

und

$$M \frac{d^2 \psi}{dt^2} = -\beta \frac{d\psi}{dt} - 2 \alpha \psi - \frac{p E}{2} \psi \sin \omega t + \Phi. \quad (4)$$

Wollen wir erst die relative Bewegung eines Teilchen zu seinem Nachbartheilchen untersuchen, so müssen wir (4) benutzen.

Die Lösung der vereinfachten Gleichung:

$$M \frac{d^2 \psi}{dt^2} = -2 \alpha \psi$$

ist: $\psi_0 = A \cos nt + B \sin nt$ mit $n^2 = \frac{2 \alpha}{M}$.

Sind nun β und $p E$ beide klein, dann ist die Lösung von (4):

$$\psi = \psi_0 + \eta = A \cos nt + B \sin nt + \eta \quad (5)$$

Der Term mit β in (4) bedeutet, dass die Schwingung ψ_0 jetzt gedämpft wird, der Term Φ sorgt dafür, dass die mittleren Amplituden $\overline{A^2}$ und $\overline{B^2}$ konstant bleiben.

Setzen wir (5) in (4) ein, dann finden wir für η die Gleichung:

$$M \frac{d^2 \eta}{dt^2} = -\beta \frac{d\eta}{dt} - 2 \alpha \eta - \frac{p E}{2} \sin \omega t \cdot (A \cos nt + B \sin nt) \quad (6)$$

(in dem kleinen letzten Term ist η vernachlässigt)

Für $\sin w t (A \cos nt + B \sin nt)$ kann geschrieben werden:
 $\frac{1}{2} A \{ \sin (w+n) t + \sin (w-n) t \} + \frac{1}{2} B \{ \cos (w-n) t - \cos (w+n) t \}$
 sodass (6) bedeutet, dass dem System mit Eigenschwingung

$n = \sqrt{\frac{2\alpha}{M}}$ eine erzwungene Schwingung mit Frequenzen $w+n$ und $w-n$ auferlegt wird. Wenn nun $w-n = n$ oder

$$w = 2n$$

ist, so wird Resonanz eintreten. In diesem Fall kann n sehr grosse Werte annehmen. Obgleich die gemachten Annäherungen dann bestimmt nicht mehr richtig sind, ist aus dieser Betrachtung doch zu verstehen, dass bei der durch die elastischen Eigen-

schaften bestimmten Frequenz $w = 2 \sqrt{\frac{2\alpha}{M}}$ eine völlige Desorientierung auftritt.

Um die Frage zu beantworten, warum unterhalb der eben gefundenen kritischen Frequenz Parallelorientierung auftritt, müssen wir (3) benutzen.

Für $E = 0$ ergibt sich aus (3):

$$\frac{d\varphi}{dt} = \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)_0 e^{-\frac{\beta}{M}t} + \frac{1}{M} e^{-\frac{\beta}{M}t} \int_0^t F(\xi) e^{\frac{\beta}{M}\xi} d\xi,$$

oder:

$$\varphi = -\frac{M}{\beta} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)_0 e^{-\frac{\beta}{M}t} + \varphi_0 + \int_0^t \frac{1}{M} e^{-\frac{\beta}{M}t} d\eta \int_0^\eta F(\xi) e^{\frac{\beta}{M}\xi} d\xi = Q.$$

Setzen wir nun in (3): $\varphi = Q + \delta$ (δ klein), so finden wir für δ die Gleichung:

$$M \frac{d^2\delta}{dt^2} = -\beta \frac{d\delta}{dt} - p E Q \cdot \sin w t.$$

Nun kann $F(\xi)$, und also auch Q in ein Fourierintegral entwickelt werden. Der Koeffizient von $\sin v t$ nimmt mit wachsendem v ab. Die Entwicklung von Q hat auch die Terme mit $\sin w t$ und mit $\cos w t$. Der letzte dieser beiden Terme gibt mit dem Faktor $\sin w t$ ein Drehmoment, das im Mittel den Wert Null hat, und somit keine Orientierung verursachen kann. Der Term mit $\sin w t$ liefert aber ein Drehmoment mit dem Faktor $\sin^2 w t$, also einen apolaren, parallelrichtenden Effekt. Das Auftreten dieses Termes muss also die Ursache der Parallelorientierung sein.

Dass nun oberhalb der kritischen Frequenz diese Parallelorientierung nicht mehr auftritt, muss wohl der Abnahme des Koeffizienten von $\sin vt$ mit wachsendem v zugeschrieben werden, und da der eben beschriebene Effekt hier nicht mehr zur Parallelorientierung genügt, so tritt jetzt der querrichtende Effekt der dielektrischen Anisotropie in Erscheinung, und die aus den Röntgenbildern ersichtliche, immer vollständiger werdende Quereinstellung muss also der dielektrischen Anisotropie und dem vollständigen Verschwinden des Einflusses des Termes $pE\varphi \sin wt$ zugeschrieben werden.

LITTERATUR.

1. BOSE. Phys. Zs. **9**, 708 (1908).
2. ORNSTEIN und ZERNIKE. Phys. Zs. **19**, 134 (1918).
3. ORNSTEIN. Zs. f. Krist. **79**, 90 (1931).
4. KAST. Zs. f. Phys. **71**, 39 (1931).
5. BOSE, Phys. Zs. **8**, 513 (1907).
6. ORNSTEIN und ZERNIKE. Proc. Acad. Amst. **21**, 115 (1917).
7. RIWLIN. Proc. Acad. Amst. **23**, 807 (1920).
8. RIWLIN. Diss. Utrecht 1923.
RIWLIN. Arch. Néerl. **7**, 95 (1924).
9. MAUGUIN. Phys. Zs. **12**, 1011 (1911).
10. MOLL und ORNSTEIN, Versl. Akad. Amst. **25**, 682 (1916).
MOLL und ORNSTEIN. Proc. Acad. Amst. **19**, 1315 (1916).
11. v. WIJK. Diss. Utrecht.
v. WIJK. Ann. der Phys. **3**, 879 (1929).
12. FREEDERICKSZ und REPIEWA. Zs. f. Phys. **42**, 532 (1927).
13. FOEX und ROYER. C. R. **180**, 1912 (1925).
14. ORNSTEIN. Ann. der Phys. **74**, 445 (1924).
15. LEHMANN. Ann. der Phys. **2**, 649 (1900).
16. SVEDBERG. Ann. der Phys. **44**, 1121 (1914).
17. KAST. Ann. der Phys. **73**, 145 (1924).
18. JEZEWSKI. Zs. f. Phys. **51**, 159 (1928).
19. JEZEWSKI. Zs. f. Phys. **40**, 159 (1926).
20. MOLL und ORNSTEIN. Versl. Akad. Amst. **25**, 682 (1916).
21. FRIEDEL. Ann. de Phys. **18**, 355 (1922).
22. BOSE, Phys. Zs. **12**, 60 (1911).
23. KAST. Zs. f. Phys. **76**, 19 (1932).
24. WEYERS. Tijdschr. Ned. Radiogen. IV 143.
25. HIDDINK. Diss. Utrecht 1932.
26. ERRERA. Journ. de Phys. **5**, 304 (1924).
27. DEBYE. Polare Molekelen. Leipzig 1929. (S. 118).
28. ORNSTEIN, KAST und BOUMA. Proc. Acad. Amst. **35**, 1209, (1932).
29. HERRMANN und MAY. Zs. f. Phys. **73**, 419 (1931).
30. JEZEWSKI. Zs. f. Phys. **52**, 878 (1928).
31. FREEDERICKSZ und ZOLINA. Zs. f. Krist. **79**, 264 (1931).
32. MOLL und ORNSTEIN. Versl. Akad. Amst. **26**, 1442 (1918).

STELLINGEN.

I.

Mechanische stroomingen werken de orientatie van zwermen in *p*-Azoxyanisol tegen.

(HERRMANN en MAY, Z. f. Phys. 73, 419, 1931.)

II.

Bij verliesmetingen volgens WEYERS is het niet noodig de verliesvrijheid van de vergelijkingscondensator te onderstellen.

(WEYERS, Tijdschr. Ned. Radio Gen. IV, 143.)

III.

Het door JEZEWSKI aangevoerde argument tegen de capaciteitsbepaling door substitutiemethode met afstemming op maximale spanning, vervalt bij het gebruik van een triodevoltmeter.

(JEZEWSKI, Phys. Zs. 34, 91, 1933.)

IV.

De fout, gemaakt bij meting van een verliescondensator door substitutiemethode met afstemming op maximale stroomsterkte, kan veel grooter zijn dan JEZEWSKI onderstelt, ten gevolge van de door hem ten onrechte verwaarloosde term $\frac{L}{r^2}$

(JEZEWSKI, Journ. de Phys. et le R. 5, 59, 1922.)

V.

R. v. MISES verstaat in zijn toepassingen onder „Regellosigkeit” iets anders dan in zijn definitie.

(v. MISES, Wahrsch., Stat., und Wahrh., pag. 25, 28, 156).

VI.

De door v. MISES gedefinieerde eigenschappen van onafhankelijkheid en verbindbaarheid van Kollektieven behoeven, in tegenstelling met de corresponderende klassieke begrippen, niet wederkeerig te zijn.

(v. MISES, Wahrsch., Stat. und Wahrh. pag. 54, 56.)

VII.

De door WALSH aangegeven methode, om van een bron van gegeven spectrale verdeeling met behulp van de „Mixture Curves” het punt in de kleurendriehoek te bepalen, is foutief.

(WALSH, Photometry, pag. 303.)

VIII.

De coördinaten van een spectraalkleur in de kleurendriehoek verhouden zich als de ordinaten van de „Mixture Curves”, en niet als die van de „Sensation Curves for an Equal Energy Spectrum”.

(WALSH, Photometry, pag. 303.)

IX.

De bewering, dat de gemiddelde ordinaat van TROTTER's karakteristieke kromme de gemiddelde belichting over het betreffende oppervlak voorstelt, is alleen dan juist, wanneer de belichtingskromme monotoon is.

(WALSH, Photometry, pag. 363.)

D
Utr
1