



Das Wesen der Lichtzerstreuung in flüssigen Kristallen

<https://hdl.handle.net/1874/280503>

1923

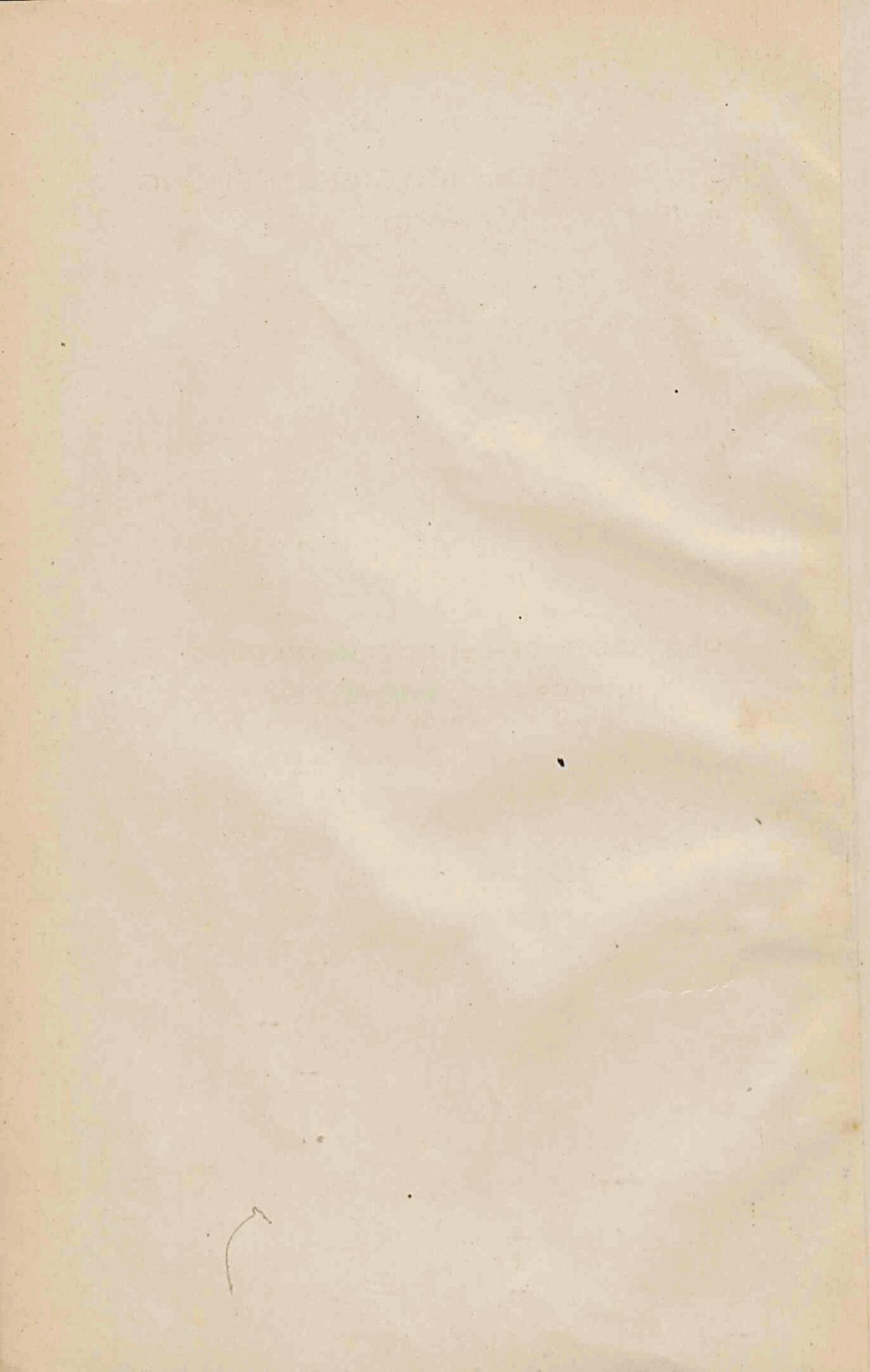
DAS WESEN
DER LICHTZER-
STREUUNG IN
FLÜSSIGEN
KRISTALLEN

RASSA RIWLIN

41.
2

A. qu.
192

DAS WESEN DER LICHTZERSTREUUNG
IN FLÜSSIGEN KRISTALLEN



DAS WESEN DER LICHTZERSTREUUNG IN FLÜSSIGEN KRISTALLEN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VER-
KRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE
RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
MR. J. C. NABER, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER
UNIVERSITEIT, TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN, OP MAANDAG
4 JUNI 1923, DES NAM. TEN 3 UUR, DOOR

RASSA RIWLIN,

GEBOREN TE BYGOW (RUSLAND)



AAN DE NAGEDACHTENIS MIJNER ZUSTER
HENNA RIWLIN

Bij het eindigen van mijn academischen studietijd wensch ik mijn dank te brengen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen; in het bijzonder denk ik met erkentelijkheid aan mijn leeraar, Dr. P. I. HELWIG en aan de Hoogleeraren en Docenten in de Faculteit der Wijs- en Natuurkunde te Amsterdam en te Utrecht.

Hooggeleerde HENDRIK DE VRIES, Uw leerrijke en boeiende colleges zullen tot de aangenaamste herinneringen van mijn studententijd blijven behooren.

Ik dank U, Hooggeleerde HOLLEMAN voor Uw leiding gedurende den tijd dat ik op Uw afdeeling heb gewerkt en voor de welwillendheid, die Gij toen en later mij hebt betoond.

Eveneens zeg ik U, Hooggeleerde SCHEFFER, dank voor het vele dat ik van U heb geleerd.

Grooten dank ben ik U, Hooggeleerde SMITS, verschuldigd voor de welwillende belangstelling, waarmede Gij mij steeds in zoovele opzichten zijt tegemoet gekomen. De jaren, gedurende welke ik in Uw laboratorium, in het bijzonder als Uw assistent, werkzaam was en de vrijheid, mij in de vervulling van mijn assistentschap toegestaan, zal ik met groote dankbaarheid gedenken.

Hooggeleerde JULIUS, ik ben U zeer erkentelijk voor de ruime gastvrijheid, die ik jaren lang op Uw laboratorium heb genoten.

Het was een niet te onderschatten voordeel voor mij, Zeer geleerde MOLL, dat ik onder Uw leiding de physische werkmethoden heb mogen leeren. Voor de wijze, waarop Gij deze vrijwillig op U genomen taak hebt

—
vervuld, voor den krachtigen steun, dien Gij mij in zoovele opzichten hebt bewezen, breng ik U mijn hartelijken dank. Ook Gij, Zeergeleerde BURGER, hebt mij door Uw veelzijdige hulp en raad, zoo menigmaal mij bij mijne proefnemingen geboden, zeer aan U verplicht.

In het bijzonder richt ik mij tot U, Hooggeleerde ORNSTEIN, Hooggeschatte Promotor, om U mijn oprechten dank te brengen voor Uw voortdurenden steun bij de bewerking van mijn proefschrift; voor Uw belangstelling en Uw hulp bij mijn langdurige experimenten, bovenal voor Uw onovertroffen leiding bij de bewerking van het chaotische feitenmateriaal.

Terugziende gevoel ik echter hoe veel meer ik aan U te danken heb, meer dan ik hier in eenige regels vermag uit te drukken. Ik heb in deze jaren veel van U geleerd. En ik ben er trotsch op Uw leerling te zijn.

INHALT.

	Seite.
Einleitung	1
Darstellung der Substanzen	3
 I. KAPITEL.	
Die Bestimmung der Durchlässigkeit.	
1. Übersicht	5
2. Versuchsanordnung	5
3. Die photographische Platte und der Entwickler.	11
4. Messung der Schwärzung	12
5. Die Abschwächer	15
6. Die Bestimmung der Durchlässigkeit	17
7. Vollständiger Verlauf eines Experimentes	22
8. Diskussion der Fehler	25
9. Ergebnisse	32
 II. KAPITEL.	
Theoretische Betrachtungen	38
 III. KAPITEL.	
Die Methode zur Messung der Doppelbrechung	44
 IV. KAPITEL.	
Prüfung der Theorie. Schlussfolgerungen	51
Nachrede	63

EINLEITUNG.

Es ist allgemein bekannt, dass flüssige Kristalle das Licht zerstreuen. Unsere Absicht war es, die Art dieser Zerstreuung näher zu untersuchen.

Dazu wurde die *Durchlässigkeit* einer flachen kristallinisch-flüssigen Schicht für verschiedene Wellenlängen und bei verschiedener Dicke gemessen. Es wäre gewiss interessant und auch möglich, die Zerstreuung selber und zwar in verschiedenen Richtungen zu untersuchen. Demgegenüber eignet sich erstere Methode besonders dazu, quantitative Ergebnisse zu erhalten.

Unsere Methode zur Bestimmung der Durchlässigkeit werden wir im ersten Kapitel auseinandersetzen.

Eine der Fragen, die während der Untersuchung in den Vordergrund traten, war diese: ob es möglich sei eine Erklärung zu finden für den Unterschied der Extinktion eines kristallinisch-flüssigen Präparates, je nachdem dasselbe durch Erwärmung aus der festen, oder durch Abkühlung aus der isotrop-flüssigen Phase entstanden ist.

MOLL und ORNSTEIN¹⁾ haben diesen Unterschied zuerst bemerkt und haben diese zwei verschiedenen Zustände der flüssig-kristallinischen Phase „ex-fest“ resp. „ex-flüssig“ genannt.

Wir nehmen an, dass die Erscheinung der Zerstreuung in flüssigen Kristallen verursacht wird durch unregelmässige Doppelbrechung in der Gesamtheit kleiner Gebiete, die zusammen ein ungeordnetes Aggregat bilden. Wir haben gemeint, diesen Fall am besten beschreiben zu können mittels der von ORNSTEIN und ZERNIKE für die unregelmässige Brechung

¹⁾ Proc. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam, Vol. XX, 210 (1917).

abgeleiteten Gleichung.¹⁾ Im zweiten Kapitel wird diese Auffassung erörtert.

Um diese Annahme prüfen zu können, musste neben der Zerstreuung auch die Doppelbrechung der kristallinisch-flüssigen Stoffe untersucht werden. Die dazu angewandte Methode und die gefundenen Resultate sind im dritten Kapitel beschrieben.

Schliesslich wurden im vierten Kapitel die Resultate des ersten und dritten Kapitels dazu verwendet um die Annahme, dass die Zerstreuung der flüssigen Kristalle ausschliesslich durch unregelmässige Doppelbrechung verursacht wird, experimentell zu prüfen.

LEHMANN hat die flüssigen Kristalle in zwei Gruppen verteilt: „Fliessende Kristalle“ mit einer zähflüssigen anisotropen Phase, worin jedes Partikelchen eine eigene ausgesprochene Form annimmt. (Derivate des Cholesterins, *p*-Methoxyzimtsäure, usw.)

„Flüssige Kristalle“, mit einer leicht beweglichen trüben Phase ganz anderer Art, wovon jeder Tropfen sofort Kugelgestalt annimmt. (*p*-Azoxyphenetol und seine Homologen, u. s. w.)

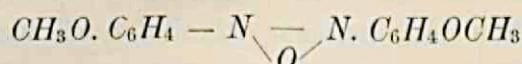
Bei der Untersuchung einzelner Glieder der zweiten Gruppe zeigte es sich, dass für diese eine Beschreibung der Erscheinungen auf obenerwähnter Grundlage möglich ist.

Bei einer Substanz der ersten Gruppe fanden wir ein ganz anderes Verhalten. Bei dieser Gruppe hängt die Zerstreuung wahrscheinlich mit der Rotationsdispersion zusammen. Wir geben für diesen Stoff nur die Resultate der Messungen. Vielleicht können wir später auf die Erklärung der Erscheinungen zurückkommen.

¹⁾ Proc. Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam, Vol. XXI, 115 (1917).

DARSTELLUNG DER SUBSTANZEN.

p-AZOXYANISOL.

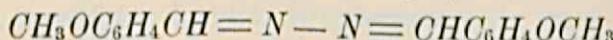


Das p-Azoxyanisol bereitete ich nach der methode von VORLÄNDER. ¹⁾

In einem Kolben wurden zu 60 cc.M. trockenem CH_3OH langsam 6 Gramm Na gefügt. Sobald das Na unter Bildung von CH_3ONa gelöst war, wurden 10 Gramm Nitroanisol zugesetzt. Nach ca. dreistündigem Kochen an einem Rückflusskühler kristallisierte aus der Lösung das beinahe reine p-Azoxyanisol aus. Die gelben Nadeln wurden aus wasserhaltigem CH_3OH umkristallisiert, wonach sie keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Da die Verunreinigung vermutlich aus dem bei der Reduktion entstandenen p-Azoanisol bestand, wurde es davon durch wiederholte Umkristallisation aus einem Gemenge von drei Teilen Eisessig und einem Teil Salzsäure befreit, nach der Methode von SCHENK und EICHWALD. ²⁾

Schliesslich wurde noch einmal umkristallisiert aus wasserhaltigem CH_3OH . Der Schmelz- und Klärungspunkt waren $118,5^\circ$ bzw. $135,5^\circ$.

ANISALDAZIN. (*p*-Methoxybenzalazin). ³⁾



140 Gramm Hydrazinsulfat werden in der zwanzigfachen Menge warmen Wassers gelöst, und unter fortgesetztem Schütteln 272 Gramm Anisaldehyd eingetragen, wobei das Azin in

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1415 (1907).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3873 (1904).

³⁾ Vgl. Th. CURTIUS, Journ. für prakt. Chemie **85**, 437 (1912).

gelben Flocken ausfällt. Man lässt die Masse nun einige Stunden stehen, während welcher Zeit wiederholt geschüttelt werden muss. Dann saugt man den Niederschlag ab, wäscht viele Male mit Wasser und trocknet im Vakuum. Der trockene Niederschlag wird fein gepulvert, mit Alkohol angerieben um übermässiges unverändertes Aldehyd wegzunehmen, abgesogen und nochmals sorgfältig mit Alkohol gewaschen; danach wird er wieder im Vakuum getrocknet. Ausbeute 240 Gramm (d. i. ungefähr 90 %). Das erhaltene Präparat kann durch Umkristallisation aus heissem Alkohol noch weiter gereinigt werden.

5 Gramm Rohprodukt werden in 400 cc.M. kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 4,75 Gramm lange, glänzende, gelbe Nadeln ab. (Schmelzpunkt 169°, Klärungspunkt 180°).

CHOLESTERYL-BENZOAT. ¹⁾



Reines Cholesterin, — am besten aus Gallensteinen bereitet — wird mit einem Überschuss von Benzoësäureanhydrid während 1½ Stunden im Ölbad auf 150° bis 160° erhitzt, und das Reaktionsprodukt mehrfach aus einem Alkohol-Aethergemisch umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise glänzende, farblose Kristalblättchen, die bei 145,5° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und bei 178° in die farblose isotrope Phase übergehen.

¹⁾ Vgl. R. SCHENK, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905, S. 9.

KAPITEL I.

Die Bestimmung der Durchlässigkeit.

1. ÜBERSICHT.

Ein paralleles Lichtbündel, welches eine dünne Schicht einer kristallinischen Flüssigkeit durchsetzt, wird zum Teil in derselben zerstreut. Als Mass der Zerstreuung kann man die Abschwächung des das Präparat senkrecht durchsetzenden Lichtes annehmen.

Wir messen diese Abschwächung auf photographischem Wege. Hierzu wird das Licht, welches das Präparat durchsetzt hat, mittels eines Spektrographen photographiert. Mit dem ungeschwächten Licht der gebrauchten Lichtquelle gehen wir in gleicher Weise vor. Indem wir die Schwärzungen im Absorptionsspektrum und im Spektrum der Lichtquelle messen und mit einander vergleichen, sind wir imstande, die Durchlässigkeit quantitativ festzustellen.

2. VERSUCHSANORDNUNG.

Die Apparatur zur Aufnahme der Spektren (Fig. 1) besteht aus drei Teilen:

Lichtquelle, Kristallinisch-flüssiges Präparat und Spektrograph.

a. *Lichtquelle.* Eine von zwei Akkumulatoren grosser Kapazität genährte 4-volts Nitralampe (*L*), wird als Lichtquelle benutzt. Aus einer Reihe vorangegangener Experimente ging hervor, dass das von der Nitralampe emittierte Licht schon 5 Minuten nach Stromschluss eine bestimmte, stundenlang konstant bleibende Intensität erreicht.

Um die Stromstärke während der ganzen Dauer eines Experimentes unverändert zu behalten, wurde in die Stromkette ein Präzisions-Amperemeter und ein regulierbarer Kohlwider-

stand eingeschaltet. In dieser Weise lässt sich die Stromstärke ganz genau regulieren.

Die infolge mangelhafter Kontakte öfters auftretenden Stromschwankungen haben wir in der Weise vermieden, dass wir die Lampe nicht in die gebräuchliche Fassung einschraubten, sondern dieselbe an die Zuführdrähte löteten.

Die senkrecht gestellte Glühspire der Nitralampe *L* befindet sich in dem Brennpunkt des Kondensors *B*, sodass ein Bündel annähernd paralleler Strahlen austritt.

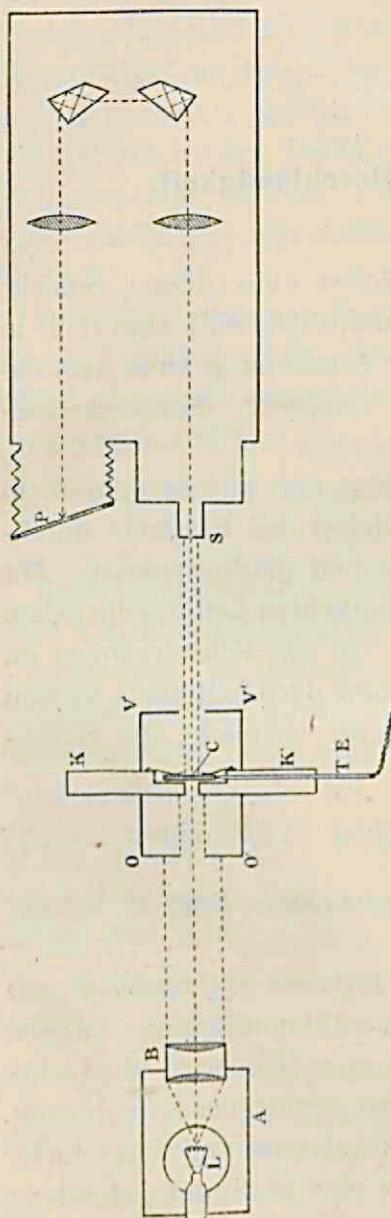


FIG. 1.

b. Präparat. Da die kristallinisch-flüssigen Phasen der untersuchten Substanzen nur über Zimmer-temperatur existenzfähig sind, ist es notwendig dass wir das Präparat erhitzen, und auf konstanter Temperatur behalten.

Der zu diesem Zweck verwendete elektrische Ofen besteht aus einem an beiden Seiten geschlossenen 15 c.M. langen Hohlzylinder aus Messing, mit einem Durchmesser von 7 c.M., welcher mit isoliertem Manganindraht umwickelt worden ist. Indem wir nun die Länge und Dicke dieses Drahtes zweckmässig wählen, und den Strom genau regulieren, können wir innerhalb des Messingzylinders jede erwünschte Temperatur erhalten.

Der Widerstandsdräht ist in Bakelit eingebettet, welches auch bei hohen Temperaturen die Drahtwindungen von einander und vom Messingzylinder iso-

bilanziert.

liert. Eine wollene Hülle schützt den Ofen gegen äussere Störungen.

In der Mitte des Zylinders ist die Wicklung über eine Strecke von 1 c.M. unterbrochen. An beiden Seiten befindet sich dort eine Öffnung worin ein Streifen Kupfer *K* hineinpasst, welcher das Glasgefäß mit dem Präparat trägt. In der Mitte der Vorder- und Hinterseite des Ofens sowie in dem Kupferstreifen *K* befindet sich eine Öffnung, welche dazu dient das Lichtbündel durchzulassen.

Damit wir während des ganzen Experiments die Temperatur völlig kontrollieren können, haben wir ein in Fünftel Graden verteiltes Thermometer durch ein Loch oben im Zylindermantel hindurchgesteckt. Die Temperatur des Präparates aber messen wir mit Hilfe eines Thermoélementes¹⁾ (T. E.) dessen eine Kontaktstelle vom Dampfe siedenden Wassers umgeben ist, während die andere durch ein Loch im Kupferstreifen *K* hindurchgeschoben wird, bis sie das Glasgefäß berührt.

Fig. 2 möge nun die Einrichtung dieser Cuvetten illustrieren.

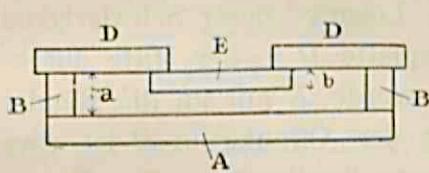


FIG. 2.

Auf die flache Glasplatte *A* sind die Ränder entlang kleine Glasbalken *B* (deren Dicke gleich *a* ist) mit Hilfe von mit Asbest vermischt Wasserglas geklebt worden.

Es wird speziell darauf geachtet, dass diese Glasbalken überall gleich hoch sind. Als Deckplatte gebrauchen wir eine Glasplatte *D*, ungefähr gleich gross wie Platte *A*; in der Mitte derselben ist ein rundes Glas *E* (dessen Dicke gleich *b* ist) befestigt worden. Wenn die Ränder von *D* auf die gläsernen

¹⁾ Das Thermoélement Konstanten-Kupfer war unter Hinzufügung eines Widerstandes verbunden worden mit einem Millivoltmeter mit aufgehängtem System. Die beiden gelöteten Stellen wurden in engen Gläsern mit sehr dünner Wand eingeschlossen. Der Widerstand wurde dermassen reguliert, dass ein Teil auf die Schale des Millivoltmeters 1° Temperaturunterschied zwischen den beiden gelöteten Stellen entsprach.

Stäbchen gepresst werden, beträgt der Abstand zwischen E und A also $a - b$ m.M. Nun wird von dem Präparat in der Cuvette nur diejenige Schicht untersucht, die sich zwischen E und A befindet; damit ist also die Dicke d dieser Schicht genau bekannt.

Die Dicken a und b wurden mit einem Mikrometer gemessen, woraus sich ergab, dass die Glassplatten nicht überall gleich dick waren. Die Abweichungen beliefen sich meistens auf etwa 1 %. Als wir die Deckplatte D auf B legten, haben wir dafür gesorgt, dass die Fehler in a und b einander so viel wie möglich kompensierten, wodurch die Differenz $a - b$ praktisch konstant wurde. Bei den sehr dünnen Cuvetten wofür $a - b < 0.10$ c.M. war, haben wir die Dicke des Präparates gemessen, indem wir die gefüllte Cuvette unter das Mikroskop stellten und nach einander auf Ober- und Unterfläche des Präparates einstellten. Einige Schwierigkeit machte uns das Auffinden eines Klebstoffes, der bei längerer starker Erhitzung vollständig durchsichtig bleibt. Das Wasserglas, das ursprünglich zum Festkleben von E und D benutzt worden war, wurde nach einiger Zeit trübe. Die Lösung dieser Schwierigkeit ergab sich, indem wir die Deckplatte D in der Mitte durchbohrten, wodurch es möglich wurde E nur an die Ränder festzukleben. Der Durchmesser der Öffnung in D ist etwa 2 m.M. grösser als der der Öffnung im Kupferstreifen K , was uns die Gewissheit gibt, dass sich ein Teil des Präparates mit grösserer Schichtdicke nicht im Lichtwege befindet.

Zur Füllung der Cuvette bringen wir ein wenig fester Substanz auf die Mitte der Glasplatte A , und bedecken diese vorsichtig mit dem Deckglase D , indem wie genau darauf achten, dass inzwischen die Substanz die Stäbchen B an keiner Stelle berührt. Sollte nämlich die Schmelze die Ränder der Cuvette berühren, so würde sie die Kapillarkraft sofort zwischen den Schliessungsrand von B und D hineinsaugen, wodurch die Schichtdicke grösser als die gemessene Differenz $a - b$ würde, und nicht mehr genau zu bestimmen wäre.

Die zwei Gläschen werden dann mittels kleiner Stahlfedern auf den Kupferstreifen K und aufeinander geklemmt. Mit einer

kleinen Gasflamme wird nun der Kupferstreifen vorsichtig erhitzt bis die feste Substanz zu schmelzen anfängt, und man die trübe kristallinisch-flüssige Phase entstehen sieht, die bei noch höherer Temperatur in die klare isotrope Flüssigkeit übergeht. Die Kapillarkräfte ziehen die Flüssigkeit nach dem engsten Teil in der Mitte hin, wo dieselbe den Raum zwischen *E* und *A* vollkommen ausfüllt. Falls in dem engen mittleren Teil Luftbläschen eingeschlossen sind, kann man diese durch vorsichtiges Klopfen nach dem Rande entfernen.

Da nun der Kupferstreifen *K* mit der Cuvette *C* senkrecht in das Lichtbündel gestellt wird, so muss die Kapillarkraft die Gravitation dermassen kompensieren können, dass die Flüssigkeit nicht so weit hinunterfliesst, dass sie die Ränder *B* berühren könnte. Beim Arbeiten mit Flüssigkeitsschichten welche nicht dicker als 0,6 m.M. waren, gelang uns dies vollkommen.

Für dickere Schichten wurde eine etwas andere Konstruktion der Cuvetten gewählt (Fig. 3). Sie bestehen dann aus zwei

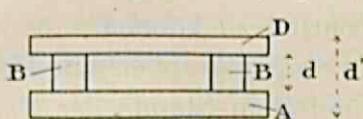


FIG.13.

gleich grossen gläsernen Platten *A* und *D*, zwischen welchen sich ein Glasring *B* befindet.

Zuerst wird *B* auf *A* gelegt, sodann werden beide zusam-

men auf den Kupferstreifen *K* gepresst. In den offenen Raum von *B* bringt man jetzt die feste Substanz hinein, und der Kupferstreifen wird erhitzt bis die Substanz schmilzt. Dabei drängt sich die entstandene Flüssigkeit in einer dünnen Schicht zwischen *B* und *A*, und hält diese beiden beim Abkühlen fest aufeinander. Sobald die Menge der Substanz in geschmolzenem Zustand dazu genügt, den offenen Raum von *B* ganz auszufüllen, wird die Cuvette mit dem Deckglas *D* geschlossen und auf *K* geklemmt.

Man bestimmt in diesem Fall die Dicke *d* der Flüssigkeitsschicht, indem man nach Beendigung des Experiments die äussere Dicke *d'* der Cuvette misst, und diese vermindert mit der Summe der Dicken von *A* und *D*.

Während die Cuvette gefüllt wird, ist auch der Ofen auf die richtige Temperatur gebracht worden; sodann wird der

Kupferstreifen *K* mit dem isotrop-flüssigen Präparat hineingeschoben. Eine geeignete Regulierung des Heizungsstromes ermöglicht es uns den kristallinisch-flüssigen Zustand herbeizuführen, ohne die Stelle des Präparates im Lichtbündel zu ändern.

c. Der Spektrograph.

Das parallele Lichtbündel aus der Lichtquelle durchsetzt das Präparat und trifft in einer Distanz von etwa 30 c.M. hinter dem Ofen den engen Spalt eines lichtstarken Spektrographen. Dieser erzeugt ein Spektrum welches auf einer Platte photographiert wird, deren Kassette an einer Vertikalskala entlang geschoben werden kann. Wir haben also die Möglichkeit auf derselben Platte mehrere Spektrogramme aufzunehmen.

Der etwa 4 m.M. hohe Spalt kann mittels einer Klappe geschlossen werden, welche sehr leicht beweglich sein soll, um die Beleuchtungszeit scharf abgrenzen zu können.

Indem man vor den Spalt des Spektrographen eine Heliumröhre stellt, kann man bei unverändertem Stande der Kassette über jedes Spektrum ein Heliumspektrum superponieren, dessen Linien den Zweck haben die Wellenlängen festzustellen.

Die verschiedenen Teile der optischen Anordnung sind sorgfältig gegen einander zentriert und unbeweglich an den Tisch befestigt worden.

Am Ende dieses Paragraphen werden wir eine vorläufige Beschreibung der Art und Weise geben, wie man eine Reihe Spektrogramme aufnimmt.

Wenn die kristallinische Flüssigkeit auf konstante Temperatur gebracht worden ist, wird ihr Absorptionsspektrum photographiert und sodann an derselben Stelle der Platte ein Heliumspektrum entworfen.

Damit wir die Gewissheit haben dass die Platte sich inzwischen nicht im geringsten verschoben hat, schliessen wir

¹⁾ Länge des Spektrums zwischen *C* und *F* ist 2.7 c.M.

den ausgezogenen Deckel der Kassette zwischen diesen beiden Aufnahmen nicht. Wir regulieren die Beleuchtungszeit also nur mit der Klappe vor dem Spalt.

Nun entwerfen wir nacheinander auf einer Platte sieben oder acht Absorptionsspektra, eventuell von verschiedenen Phasen der Substanz. Jedes Spektrum ist etwa $3\frac{1}{2}$ m.M. breit, die Distanz zwischen je zwei Spektren beträgt ungefähr $\frac{1}{2}$ m.M.

Es gelang uns, 17 Spektren untereinander auf einer Platte aufzunehmen ohne die Ränder der Platte zu benutzen. Ausser für die Absorptionsspektren der Substanz war also noch Raum da für eine Anzahl Vergleichungsspektren. Bei der Aufnahme der Vergleichungsspektren unterbrechen wir den Heizungsstrom des Ofens, und bringen an die Stelle der Cuvette ein ähnliches Gefäss von gleicher Grösse, gefüllt mit einer vollkommen klaren Flüssigkeit. (Vergleichungsflüssigkeit vgl. Tab. 1). Wenn man eine Flüssigkeit mit demselben Brechungsindex wie dem der untersuchten Substanz wählt, so ist der Verlust der Lichtintensität durch Reflexion gegen Vorder- und Hinterseite der Glaswände, bei den Vergleichungsspektren gleich gross wie bei den Absorptionsspektren.

3. DIE PHOTOGRAPHISCHE PLATTE UND DER ENTWICKLER.

Die Verwendbarkeit der oben beschriebenen photographischen Methode hängt an erster Stelle davon ab, ob die Platte über der ganzen Oberfläche dasselbe Verhalten zeigt. Wir haben die Verwendbarkeit jeder Plattensorte vorher untersucht nach einer Methode, die wir nachher ausführlich beschreiben werden. (S. 27).

Wir benutzten für unsere ersten orientierenden Beobachtungen die orthochromatische Paged-Platte. Später gebrauchten wir nur panchromatische Platten, damit wir unsere Messungen so weit wie möglich in das Rot fortsetzen konnten. Von den panchromatischen Platten versuchten wir zuerst die Paged und die Gem-Platte, fanden aber nachher die Panchromatic von Wratten und Wrainwright für unsere Arbeit am geeig-

netsten. Auch diese war aber noch sehr unvollkommen. (vgl. S. 27).

An zweiter Stelle hängt die Gleichmässigkeit des photographierten Spektrums in hohem Masse vom Charakter des Entwicklers ab.

Der Entwickler soll eine gleichmässige Schwärzung hervorbringen ohne Flecke oder schwarze Streifen und ohne Schleier, während zugleicherzeit die Kontraste zwischen den verschiedenen Schwärzungen so stark wie möglich hervortreten sollen. Nachdem wir nacheinander mit Rodinal, mit Eisenoxolat und mit Hydrochinon gearbeitet hatten, hat sich zuletzt Glyzin am besten bewährt.

Wir benutzten das Glyzin¹⁾ in einer Verdünnung 1:3, bei einer Temperatur von 15° C. und fügten zu je 100 cc.M. Entwickler einen Tropfen 10% K. Br.-Lösung hinzu. Die Entwicklungszeit war ungefähr 7 Minuten.

Weil es sehr erwünscht ist, dass man im Spektrogramm deutliche Kontraste bekommt, würde Hydrochinon der geeignetste Entwickler gewesen sein; dieses verursacht aber zuviel zufällige Fehler in der Schwärzung. Mit der oben genannten Glyzinlösung erhielten wir sehr schöne Spektrogramme, welche mit Bezug auf ihre Mannigfaltigkeit an Kontrasten denen des Hydrochinons nicht nachzustehen brauchen.

4. MESSUNG DER SCHWÄRZUNG.

Wie wir schon in der Übersicht bemerkten, ist der folgende Schritt der Untersuchung die Vergleichung der Schwärzungen der erhaltenen Spektrogramme. Es war für meine Untersuchung von sehr grosser Bedeutung, dass ich für die Messung der Schwärzungen den Mikrophotometer von MOLL habe benutzen können. Es gibt keinen anderen Apparat der in so kurzer Zeit und mit so geringer Mühe eine vollständige Über-

¹⁾ Gekochtes destilliertes Wasser 600 gr. |
 Natriumsulfit 150 gr. | Verdünnen mit 2400 gr.
 Glyzin 30 gr. | Wasser.
 Kaliumkarbonat 150 gr.

sicht der Schwärzung in jedem Punkte eines Spektrogrammes gibt. Ich benutzte den kleinen und einfachen Apparat des Utrechter Physikalischen Laboratoriums, der sich zur schnellen und genauen Bestimmung der Schwärzung für grosse Spektralgebiete sehr gut eignet. Eine kurze Beschreibung dieses Apparates möge hier folgen.

Von der Glühspirale einer Nitralampe L (Fig. 4) wird durch

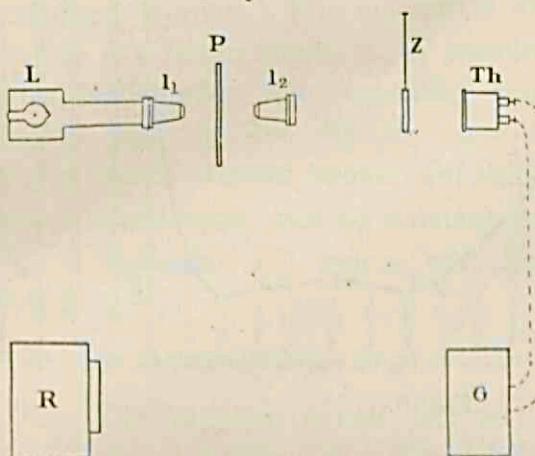


FIG. 4.

ein Objektiv l_1 ein Bild auf der photographischen Platte P erzeugt, während ein zweites Objektiv l_2 den beleuchteten Teil der Platte auf den Spalt einer Thermosäule (Th) von MOLL abbildet. Die Strahlung welche der Spalt durchlässt und welche also von einem

sehr schmalen Teil der photographischen Platte herrührt, bewirkt einen Thermostrom, dessen Intensität von einem schnell anweisenden MOLL-Galvanometer G gemessen wird. Die Galvometerausschläge werden in bekannter Weise auf einer rotierenden mit empfindlichem Papier bespannten Trommel R registriert.

Die photographische Platte P befindet sich in einem auf einem Schlitten befestigten Stativ. Dieser Schlitten wird in einer Richtung senkrecht auf dem Lichtwege $L - Th$ verschoben. Die Verschiebung des Schlittens geschieht durch eine Schraube, welche durch eine Uhr getrieben wird. Die Schraubenhöhe beträgt 1 m.M.

Mit Hilfe eines kleinen elektrischen Schalters unterbrechen wir je nach zwei Schraubengängen die Strahlung während $\frac{1}{4}$ der Periode durch eine Metallklappe Z . Die Thermokraft wird dann schnell gleich 0, in welchem Falle der Nullstand des Galvanometers registriert wird.

Fig. 5. ist die Reproduktion eines auf diese Weise erhaltenen Diagrammes, in dem die Punkte n_1, n_2, n_3, \dots u. s. w.

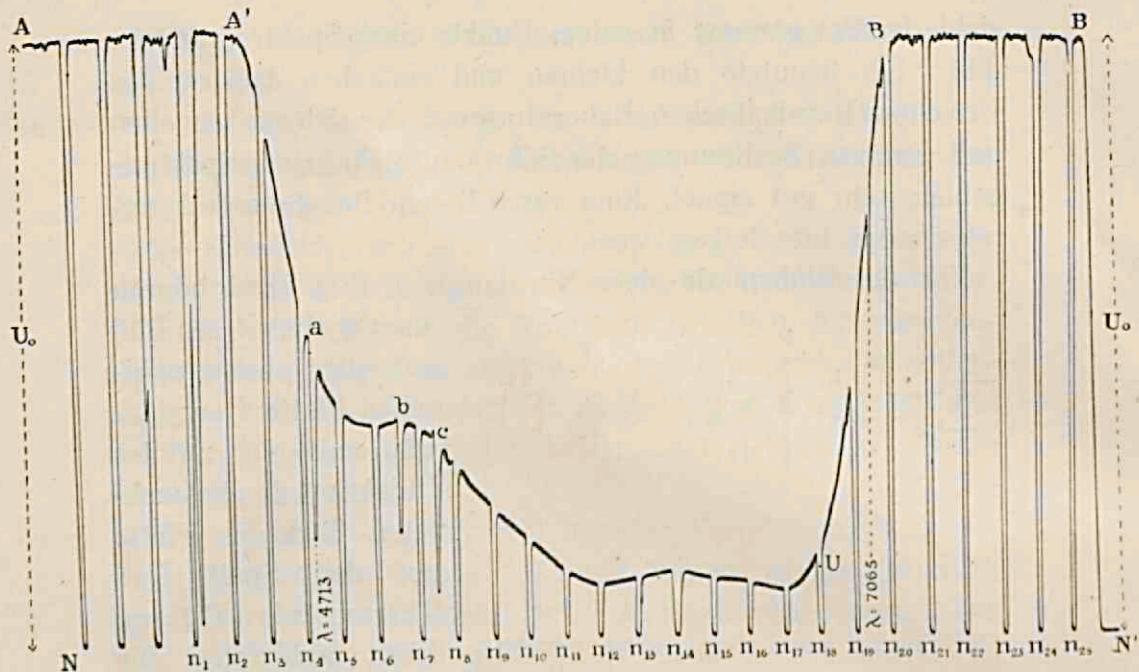


FIG. 5.

die Nullstände des Galvanometers bezeichnen. Passiert eine dunkle Heliumlinie des Spektrogrammes den Lichtweg, so entsteht dadurch im Diagramm eine schmälere weniger tiefe Einkerbung, wie bei $a, b, c \dots \dots \dots$ u. s. w. vorkommt.

Zu beiden Seiten jedes Spektrums gelangt ein Stück der ungeschwärzten Platte in den Strahlengang; dann erreicht der Ausschlag des Galvanometers den Maximumsbetrag U_0 , wie in den Teilen AA_1 und BB_1 der Fig. 5.

Unter der *Schwärzung* eines homogen geschwärzten Teiles der photographischen Platte werden wir den Briggschen Logarithmus des Verhältnisses $\frac{i_0}{i}$ verstehen, worin i und i_0 die Intensitäten der Strahlung darstellen, welche resp. durch einen geschwärzten und einen ungeschwärzten Teil der Platte hindurchgegangen ist.

Das Verhältnis dieser Intensitäten selbst finden wir, indem wir das Verhältnis der korrespondierenden Ausschläge des Galvanometers bestimmen. Der Ausschlag des Galvanometers ist ja dem Thermostrome proportional, welcher wieder seiner-

seits proportional ist zu der Energie welche die Lötstellen der Thermosäule trifft.¹⁾

Wenn wir diese Proportionalität anwenden, so können wir für die Schwärzung schreiben:

$$Z = \log \frac{U_0}{U}.$$

Das Diagramm muss also ausgemessen und die Schwärzung berechnet werden. Wir messen in einer genügenden Anzahl Punkte des Diagrammes, z. B. jedesmal an der rechten Seite eines Nullstandes, den Ausschlag U und den Abstand dieser Punkte bis zu der He -Linie $\lambda = 4713$. Die berechneten Werte von Z werden sodann auf Millimeterpapier als Funktion von λ abgetragen, und so entsteht eine Linie wie sie in der Fig. 8 dargestellt ist, welche wir „Schwärzungslinie“ nennen wollen.

5. DIE ABSCHWÄCHER.

Das Ziel unserer Arbeit ist: zu untersuchen in welchem Masse eine kristallinische Flüssigkeit ein einfallendes Lichtbündel zerstreut. Als Mass der Zerstreuung haben wir die Durchlässigkeit des Präparates bestimmt. Wir müssen dazu die Intensitäten I_0 des auffallenden Lichtes und I_d des durchgehenden Lichtes miteinander vergleichen und haben deshalb von beiden ein Spektrum auf die empfindliche Platte entworfen. Ihrerseits müssen deren Schwärzungslinien dazu dienen, das Verhältnis des geschwächten und ungeschwächten Lichtes zu finden, welches die photographische Platte getroffen hat.

Der Zusammenhang zwischen der Schwärzung Z der empfindlichen Platte, der Lichtintensität I , welche diese Schwärzung hervorrief, und der Beleuchtungszeit t , wird am besten wiedergegeben durch die Formel:

$$Z = C \log I t^p.$$

in der C und p Konstanten sind.

Diese Formel gilt nur für das Gebiet der normalen Expo-

¹⁾ Die Lötstellen der Thermosäule sind mit genügender Annäherung als vollkommen schwarz anzusehen.

sition, aber auch da nur annähernd. Die Konstante p variiert nicht nur von Platte zu Platte, sondern hängt überdies von der Wellenlänge ab. Wenn man mit Hilfe obiger Formel durch Variation der Zeit die Intensität zu messen versucht, so bringt man die unsichere Kenntnis der Konstante p in die Messungen hinein. Daher nahmen wir alle Spektra einer selben Platte immer mit einer selben Beleuchtungszeit auf, und bestimmten den Zusammenhang zwischen I und Z auf experimentelle Weise.

Wir entwarfen dazu auf jeder Platte neben der Reihe Absorptionsspektra eine Anzahl Vergleichsspektra, d. h. das Spektrum des ungeschwächten Lichtbündels und eine Anzahl in bekanntem Masse geschwächte Spektra. Zu diesem letzten Zwecke benutzten wir Abschwächer.

Diese Abschwächer müssen, damit sie unserer Untersuchung tauglich sind, folgenden Anforderungen genügen.

Sie müssen erstens das Licht für alle Farben in demselben Masse aufhalten, dürfen also keine selektive Absorption aufweisen; oder aber wenn sie diese besitzen muss die Abschwächung für jede Farbe leicht bestimmt werden können.

Die Struktur der Abschwächer muss so fein sein, dass sie die Gleichmässigkeit in der Beleuchtung des Spaltes nicht beeinträchtigt.

Schliesslich muss es möglich sein die Abschwächer in jedem gewünschten Durchlässigkeitsgrad zu erhalten. Die Lichtschwächung mittels Nicols zeigte sich als nicht genügend reproduzierbar. Leinwand- oder Metallgewebe, welche wir als Abschwächer zu benutzen versuchten, verursachen eine ungleichmässige Beleuchtung des Spaltes.

Die gleichmässig geschwärzte photographische Platte genügt aber allen unseren Anforderungen. Bei unserer orientierenden Untersuchung fanden wir, dass diese Abschwächer eine zu vernachlässigende kleine selektive Absorption im sichtbaren Spektrum besitzen. Eine eingehende Untersuchung von Dr. A. DEUMENS¹⁾ zeigte, dass dieses Ergebnis nicht verallge-

¹⁾ Dissertation. Utrecht. 1922.

meintert werden darf, dass aber die selektive Absorption der Abschwächer tatsächlich gering sein kann, wenn man bei deren Anfertigung nur die geeigneten Umstände wählt.

Zwar geben die photographischen Abschwächer zu einer geringen Zerstreuung des Lichtes Veranlassung; deshalb ist ihre Eichung in einer optischen Apparatur erforderlich, wobei der Abstand zu der Lichtquelle, die Ausbreitung der beleuchteten Fläche, u.s.w., u.s.w. genau dieselben sind wie die in der angewandten Anordnung.¹⁾

Bei der Anfertigung dieser Lichtschwächer haben wir die grösste Sorgfalt für gleichmässige Beleuchtung und Entwicklung angewandt. Sie wurden staubfrei aufbewahrt, indem wir die Gelatineseite mit einer Glasplatte bedeckten und die Ränder mit Leinwand umklebten.

Das Abschwächungsmass des Lichtes haben wir gemessen und wir kennen also den Prozentsatz der ursprünglichen Lichtintensität, welche nach dem Passieren eines Abschwächers die empfindliche Platte treffen muss. Aus unserem Abschwächer-vorrat wählen wir für jede Platte eine derartige Reihe, dass die Durchlässigkeit der untersuchten Substanz mit den mittleren Gliedern der Reihe annähernd übereinstimmt. Ausserdem mussten die Zahlen, welche den Prozentsatz des durchgelassenen Lichtes bei den aufeinanderfolgenden Abschwächern anweisen, vorzugsweise in einer geometrischen Reihe stehen.

Da ja die Schwärzung dem Logarithmus der Lichtintensität annähernd proportional ist, erreicht man mit einer derartigen Reihe eine Schwärzungsskala, deren Schwärzungen in gleichmässiger Weise auf einander folgen.

6. DIE BESTIMMUNG DER DURCHLÄSSIGKEIT.

Aus den Schwärzungslinien, welche das Absorptionsspektrum des Präparates lieferte, können wir jetzt mit Hilfe der Schwär-

¹⁾ Statt der Reihe photographischer Abschwächer kann man Rauchglasstufen anwenden, welche keine Zerstreuung verursachen und ausserdem die Erhaltung der ganzen Schwärzungsskala in *einer* Aufnahme ermöglichen. Vgl. für diese Verbesserung: Dorgelo, Ztschr. für Physik 13, 206. (1923).

zungslinien der Vergleichungsspektra die gesuchte Durchlässigkeit D unseres Präparates berechnen.

Wir wollen zuerst unsere Aufmerksamkeit auf die Schwärzungslinien der Vergleichungsspektra lenken. Diese bilden (Fig. 6) eine Reihe übereinander liegender gleichgestalteter

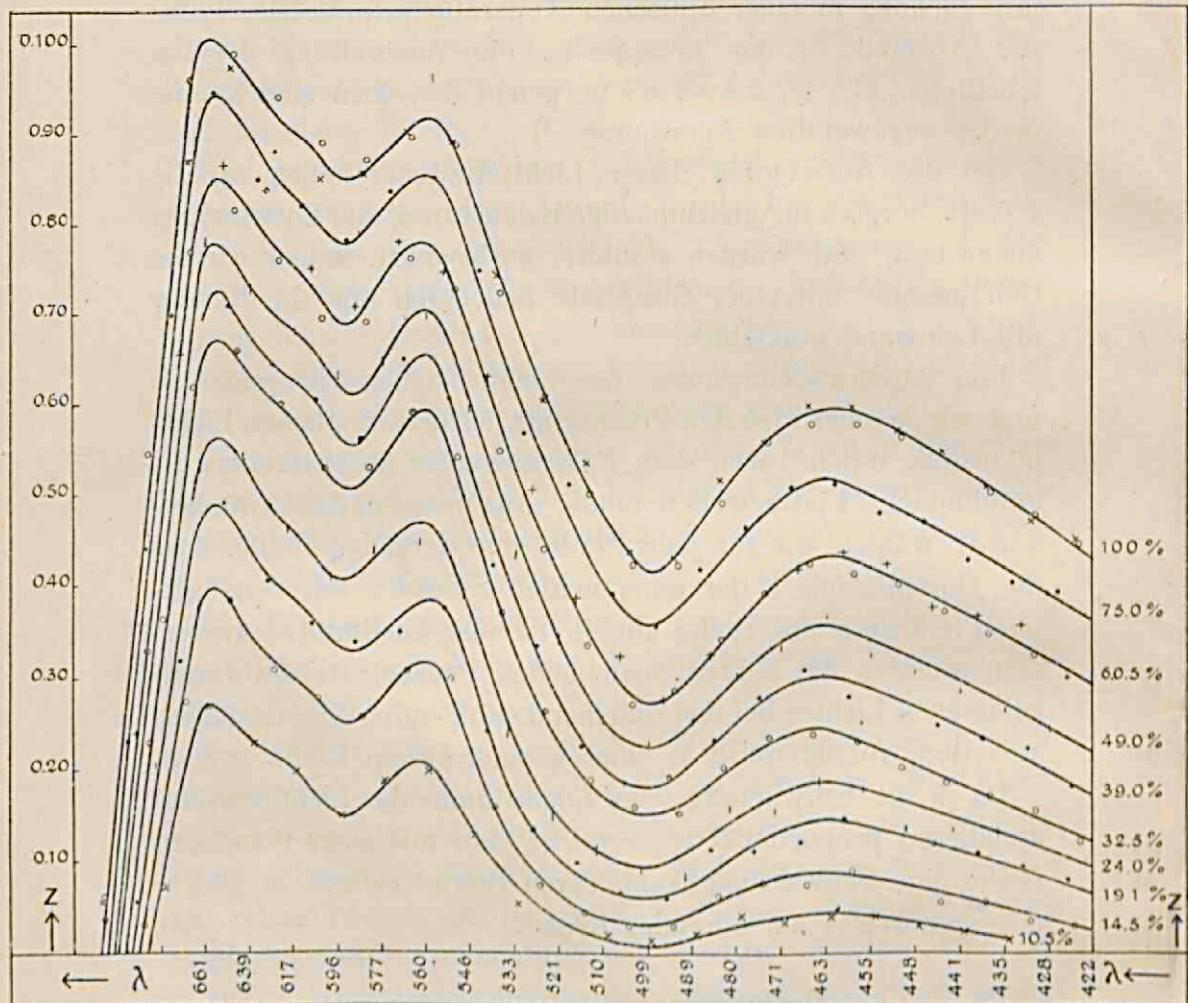


FIG. 6.

Linien. Wir suchen jetzt darin die Schwärzungen für eine einzelne Wellenlänge auf, machen also einen Vertikaldurchschnitt durch diese Linienreihe, und finden so eine Reihe Punkte, welche jedesmal die Schwärzung anweisen, die durch Intensitäten bekannter Proportion hervorgerufen wurde. Jeder dieser Punkte liefert also einen Wert für die Schwärzung Z .

und die zugehörige Lichtintensität I . Von letzterer kennen wir das Verhältnis zur Lichtintensität I_0 des ungeschwächten Lichtbündels.

Wenn wir dann Z gegen $\log. I$ abtragen, dann finden wir für die betreffende Wellenlänge die für unsere photographische Platte gültige „Schwärzungskurve“.

Auf analoge Weise können wir für allerlei Wellenlängen die Schwärzungskurven konstruieren. Fig. 7 gibt solch eine

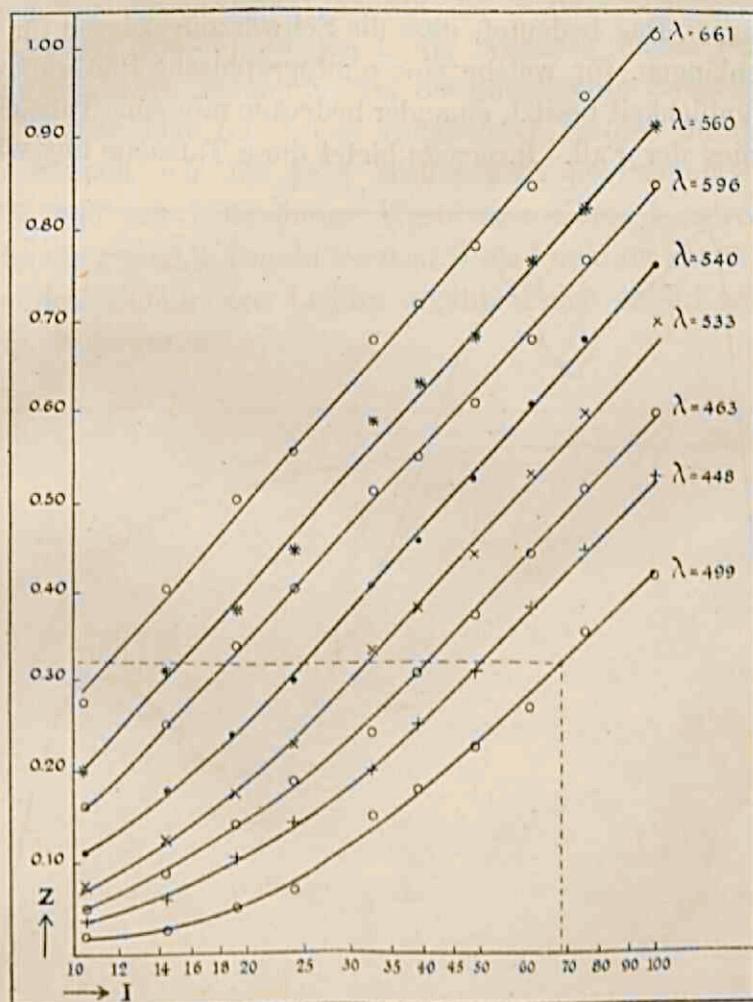


FIG. 7.

Reihe Schwärzungskurven; sie sind aus den Schwärzungslinien der Fig. 6 abgeleitet.

Da die zugehörigen Punkte auf einer kontinuierlichen Kurve liegen müssen, können eventuelle kleine Fehler in ihrer Lage, welche durch Fehler in den Schwärzungslinien verursacht wurden, grösstenteils durch graphische Interpolation behoben werden. Dies erhöht in beträchtlichem Masse die Genauigkeit der Methode. Beim Zeichnen solcher Reihen von Schwärzungskurven traf uns immer wieder die merkwürdige Tatsache, dass die geraden Teile dieser Kurven stets ungefähr parallel zueinander laufen. In der Fig. 7 tritt dies deutlich zu Tage. Das bedeutet, dass die Schwärzungskurven für zwei Wellenlängen, für welche eine photographische Platte dieselbe Empfindlichkeit besitzt, einander bedecken müssen. Tatsächlich war dies der Fall. Ihrerseits bietet diese Tatsache uns wieder

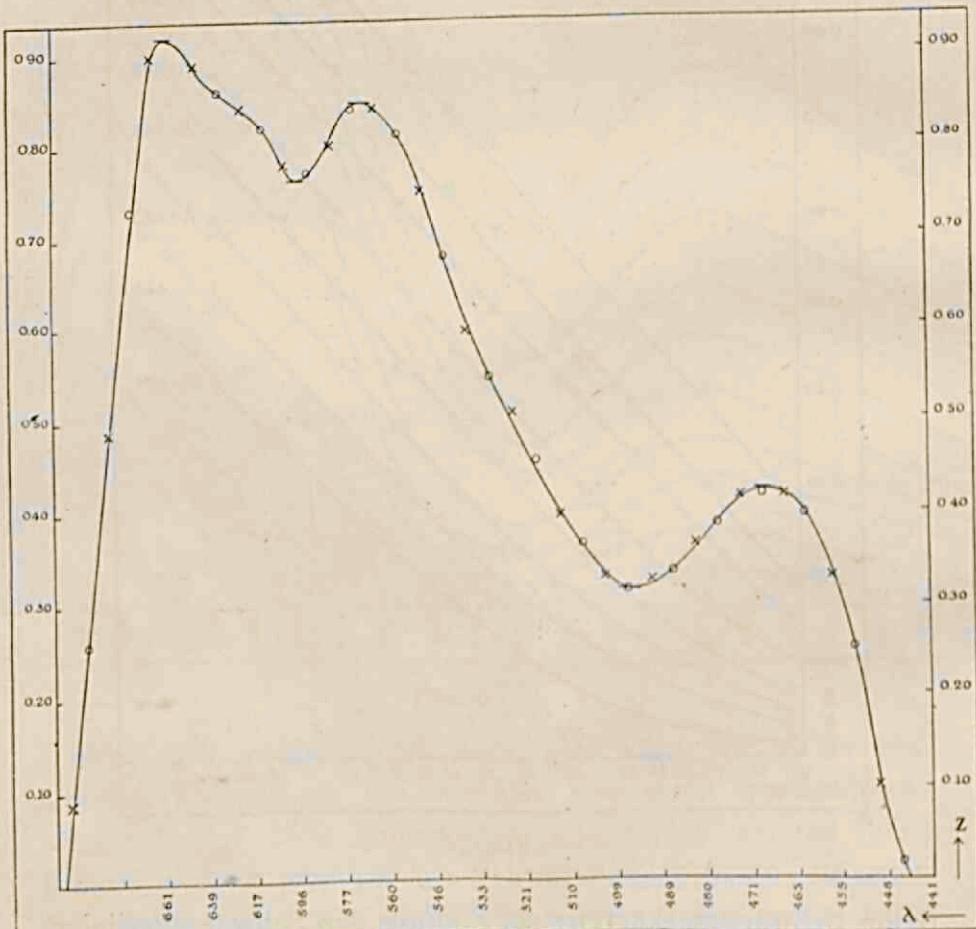


FIG. 8.

ein Mittel zur Eliminierung eventueller Fehler in der Schwärzungskurve.

Wir wenden uns wieder zu der Betrachtung der Absorptionsspektra des untersuchten Präparates. Fig. 8 stellt die Schwärzungslinie eines solchen Spektrums dar. Es ist jetzt ganz leicht aus den Daten der Fig. 7 und 8 die Durchlässigkeit unseres Präparates für eine bestimmte Wellenlänge (z. B. $\lambda = 499 \mu \mu$) zu finden. Wenn wir dazu die Schwärzung für diese Wellenlänge in Fig. 8 aufsuchen, so finden wir $\varepsilon = 0,32$. Tragen wir diesen Punkt ab auf die Schwärzungskurve für $\lambda = 499 \mu \mu$ (Fig. 7), so weist die Abszisse dieses Punktes $I = 69$ an. Dies bedeutet, dass die untersuchte Substanz für diese Wellenlänge 69 % des auffallenden Lichtes durchlässt.

So können wir für jede Wellenlänge die Durchlässigkeit finden, und mit Hilfe dieser Werte eine Kurve konstruieren, welche die gesuchte Durchlässigkeit D als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichtes angibt. Solch eine Kurve ist in Fig. 9 dargestellt.

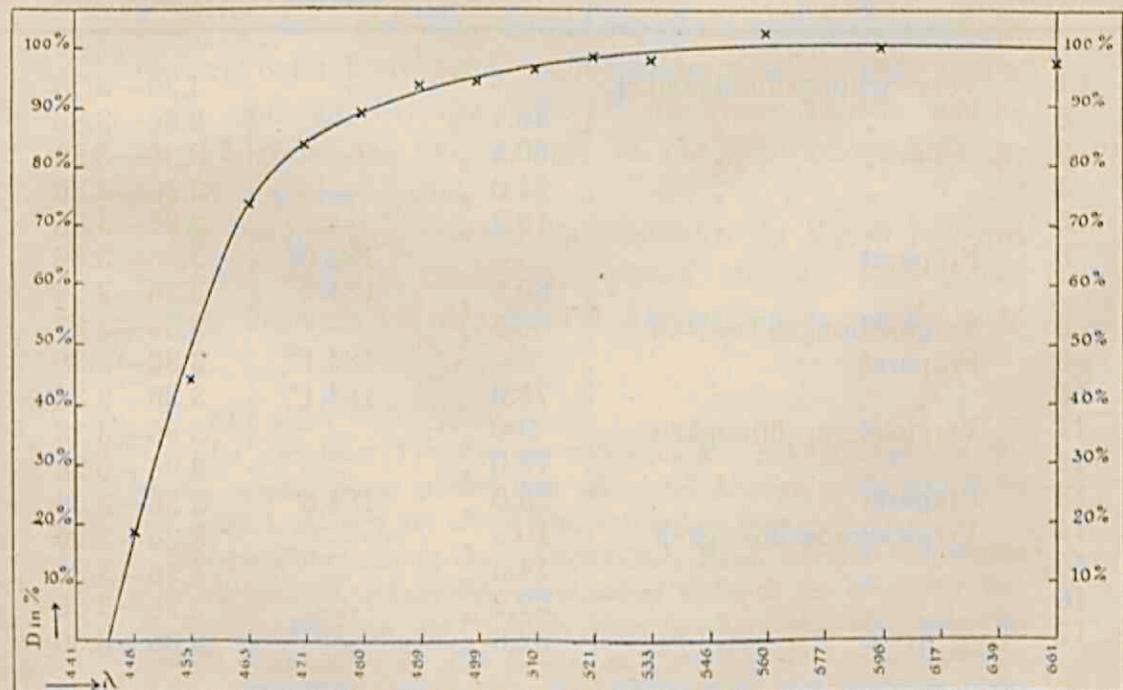


FIG. 9.

7. VOLLSTÄNDIGER VERLAUF EINES EXPERIMENTES.

Zur Illustrierung der angewandten Methode lassen wir hier eine vollständige Beschreibung folgen von der Aufnahme einer der photographischen Platten und aller darauf folgenden Messungen und Berechnungen. Wir wählten Platte N°. 42, auf der das Absorptions-spektrum von Anisaldazin in isotrop-flüssigem Zustande bei einer Dicke von 0.15 m.M. aufgenommen wurde.

Im Gebiete der grösseren Wellenlängen lässt die isotrope Schmelze dieser Substanz alles auffallende Licht durch. Die Durchlässigkeit ist nur dann genau zu messen, wenn die

TAB. 1.

Platte N°. 42.

Anisaldazin.

Isotrop-flüssig.

 $d = 0.15$ m.M. Beleuchtungszeit = 1 Min.

N°. des Spektrums.	Glasgefäß gefüllt mit	Abschwächer.	Thermo-element.	Ampèremeter in der Lampenkette.
1	Vergleichungsflüssigkeit ¹⁾	—	—	3.36—3.36
2	" "	49.1 %	—	3.36—3.36
3	" "	60.5 "	—	3.36—3.36
4	" "	24.0 "	—	3.36—3.36
5	" "	19.3 "	—	3.36—3.36
6	Präparat	—	184.0°	3.36—3.36
7	"	60.5 "	184.2°	3.36—3.36
8	Vergleichungsflüssigkeit	60.5 "	—	3.36—3.37
9	Präparat	—	184.1°	3.36—3.36
10	"	75.0 "	184.1°	3.36—3.36
11	Vergleichungsflüssigkeit	100 "	—	3.36—3.36
12	"	75.0 "	—	3.36—3.36
13	Präparat	75.0 "	184.0°	3.36—3.36
14	Vergleichungsflüssigkeit	10.5 "	—	3.36—3.36
15	" "	14.5 "	—	3.36—3.36
16	" "	39.2 "	—	3.36—3.35
17	" "	32.6 "	—	3.36—3.36

¹⁾ Vgl. S. 11.

fast gleich grosse Intensität des einfallenden und des durchgehenden Lichtes mittelmässige Schwärzungen hervorruft.¹⁾ Ausser dem ungeschwächten Absorptionsspektrum von isotrop-flüssigen Anisaldazin wurden deshalb auch zwei Paar Absorptionsspektra mit Abschwächern aufgenommen. Bei dem einen Paare wurde ein Abschwächer von 60.5 % gebraucht, bei dem zweiten Paare einer von 75 %. In der Tabelle 1 sind die Daten von den auf der Platte N°. 42 aufgenommenen Spektrogrammen dargestellt.²⁾

Vor und nach jeder Beleuchtung notierten wir die Anweisung des Ofenthermometers, des Thermoelementes, und des Ampere-meters in der Lampenkette.

Nach dem Entwickeln und Trocknen der Platte werden die Spektrogramme auf die in § 4 beschriebene Weise photometriert. In den erhaltenen Diagrammen messen wir die Ausschläge U bei den Nullständen und den Ausschlag U_0 an den Enden, und leiten daraus die Schwärzung Z in den erstgenannten Punkten ab.

In der Tab. 2 stellen wir die gemessenen Ausschläge U und U_0 dar, und die daraus berechneten Schwärzungen Z für zwei durch korrespondierende Spektren gelieferte Diagramme.

Es sind die Schwärzungen Z aus dieser Tabelle, welche als Funktion der Wellenlänge in der Schwärzungslinie der Fig. 8 abgetragen sind.

Die beiden gezeichneten Punktenreihen in Fig. 8 beziehen sich auf dasselbe Spektrum, müssen also auf einer selben Kurve liegen. Aus den kleinen Abweichungen der beobach-

¹⁾ Vgl. näher S. 31 ff.

²⁾ Da auf jeder Platte immer aufs neue eine Schwärzungsskala entworfen werden muss, arbeitet man am vorteilhaftesten, wenn man soviel wie möglich Spektren auf eine Platte aufnehmen kann.

Bei der Untersuchung von *p*-Azoxyanisol, dessen Absorptionsspektrum ziemlich kurz ist, gelingt uns dieses indem wir auch die Länge der Vergleichungsspektra an der violetten Seite beschränken. Wir bedeckten deshalb abwechselnd die eine Hälfte der Platte und benutzten die andere Hälfte. Mit Hilfe einer Schwärzungsskala kann man auf diese Weise von mehreren Absorptionsspektrum die Schwärzungslinien bestimmen.

TAB. 2.

Anisaldazin.

Messung einiger Diagramme (analog mit Fig. 5) für isotrop-flüssiges Anisaldazin.

Platte N°. 42; Spektren N°. 10 en 13. Temp. = 184.1°.

Stelle in Spektrum.	1) N°. 10		2) N°. 13	
	U in m.M. ($U_0 = 99.0$)	$Z = \log \frac{U_0}{U}$	U in m.M. ($U_0 = 96.5$)	$Z = \log \frac{U_0}{U}$
n_1	94.5	0.02	96.4	0.00
n_2	55.7	0.25	76.5	0.10
n_3	39.4	0.40	45.0	0.33
n_4	33.5 min.	0.42	36.6	0.42
			35.8 min.	0.43
n_5	36.0	0.39	37.0	0.42
n_6	45.2	0.34	41.2	0.37
n_7	47.5 max.	0.32	44.8	0.33
			46.5 max.	0.32
n_8	41.8	0.37	44.9	0.33
n_9	33.8	0.46	38.4	0.40
n_{10}	27.8	0.55	29.8	0.51
n_{11}	20.6	0.68	24.4	0.60
n_{12}	15.2	0.81	17.3	0.75
n_{13}	14.3 min.	0.84	14.0	0.84
			13.7 min.	0.85
n_{14}	16.8 max.	0.77	15.2	0.80
			16.8 max.	0.76
n_{15}	14.8	0.82	16.0	0.78
n_{16}	13.7	0.86	14.0	0.84
n_{17}	12.0 min.	0.92	12.5	0.89
			11.5 min.	0.92
n_{18}	18.5	0.73	12.2	0.90
n_{19}	54.3	0.26	31.0	0.49
n_{20}	97.0	0.01	79.0	0.09

¹⁾ Der Nullstand n_5 ist 0.72 Schraubgänge von der He-linie $\lambda = 471 \mu\mu$ entfernt.

²⁾ Der Nullstand n_5 ist 0.23 Schraubgänge von der He-linie $\lambda = 471 \mu\mu$ entfernt.

teten Punkte oberhalb und unterhalb dieser Kurve erhält man einen Eindruck inwiefern diese Kurve zuverlässig ist.

Fig. 6 stellt die Schwärzungslinien der Vergleichungs-Spektra (Nº. 1, 2, 3, 4, 5, 8, 11, 12, 14, 15, 16 und 17) der Tab. 1 dar. Daraus sind auf die S. 18 beschriebene Weise die Schwärzungskurven von Fig. 7 abgeleitet, während aus Fig. 7 und Fig. 8 die gesuchte Durchlässigkeitskurve (vgl. Fig. 9) berechnet wurde.

8. DISKUSSION DER FEHLER.

1. FEHLER IN DER SCHWÄRZUNG.

Aus dem Vorhergehenden zeigte es sich welch eine grosse Rolle die photographische Platte bei all unseren Messungen spielt. Es liegt also auf der Hand, dass die Unvollkommenheit der Platte die wichtigste Quelle unserer Fehler ist.

Die Bestimmung der Schwärzung kommt auf die Bestimmung von zwei Strahlungsintensitäten i_0 und i heraus (vgl. S. 14). Erstere ist durch die Glasplatte und die Gelatine geschwächt, letztere überdies durch das Silber der Platte. Wir haben also durch die Glasplatte, die Gelatineschicht, und das Silber verursachte Fehler zu erwarten.

a. Durch die Glasplatte verursachte Fehler.

Diese röhren von Unregelmässigkeiten im Glase her, welche vor allem infolge von Brechungseffekten störend wirken werden. Man kann diese Glasfehler absonderlich bestimmen und eliminieren. Man wird dazu, nachdem die Diagramme aufgenommen sind, die Gelatineschicht erweichen und entfernen müssen. Darauf muss man die Durchlässigkeit des Glases an den Stellen, wo zuerst die Spektrogramme sich befanden, messen. Bei guten Platten sind die durch den Glasfehler verursachten Abweichungen in der Durchlässigkeit von der Ordnung 1—10 %.

b. Durch die Gelatineschicht verursachte Fehler.

Die Gelatineschicht ist nicht vollständig homogen und ihre

Oberfläche nicht vollständig flach. Dies zeigt sich deutlich, wenn eine unbeleuchtete Platte entwickelt und photometriert wird. Die durch die Unvollkommenheit der Gelatineschicht verursachten Fehler stellen sich gewöhnlich als viel grösser heraus als die, welche ihren Ursprung im Glase haben.

c. Fehler in der Silberemulsion.

Die Empfindlichkeit der Emulsion ist nicht an allen Stellen dieselbe. Wenn wir zwei verschiedene Oberflächen *A* und *B* einer vollständig gleichen Beleuchtung aussetzen, so wird im Allgemeinen die Zahl der *Ag Br*-Körner, welche in *A* und *B*

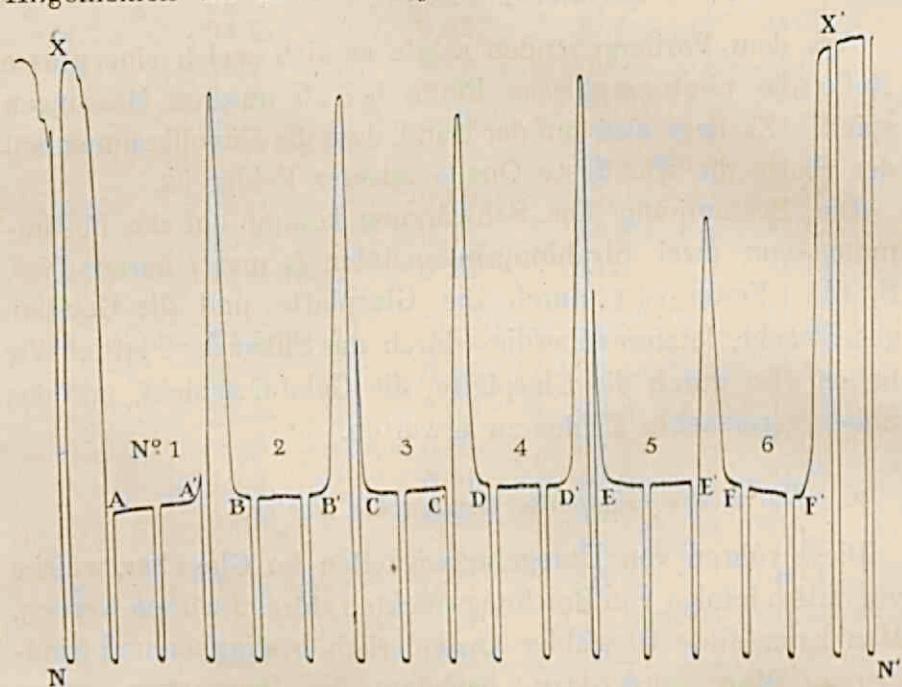


FIG. 10.

zur Entwicklung gebracht werden, verschieden sein. Da wir diese geschwärzten Körner nicht von der Gelatine trennen können, wird man diesen Fehler *c* immer zusammen mit *b* finden. Wohl können wir diesen Gelatinefehler so gut wie möglich eliminieren, wenn wir die Durchlässigkeit in *A* und *B* mit derjenigen der unbeleuchteten Gelatine um diese Stelle herum vergleichen.¹⁾ Im Gegensatz zu *a* treten die Fehler

¹⁾ Vgl. A. J. H. BUSÉ, Physica II, 84, (1922).

b und *c* nämlich nicht stellenweise auf, sondern zeigen in der Hauptsache einen allmählichen Verlauf über die ganze Ausbreitung der Platte.

Bei unserer Untersuchung nach der Verwendbarkeit verschiedener Arten von Platten haben wir nachstehende Methode befolgt.

Verschiedene gleiche Spektren wurden unter einander aufgenommen. Diese wurden dann senkrecht auf ihre Längerrichtung photometriert.

Wenn die Platte gut ist, so muss das Diagramm (Fig. 10) ein Bild aufweisen, wobei die geschwärzten und die ungeschwärzten Teile (*A*.....*F*) und (*X*.....*X'*) auf zwei Geraden liegen, parallel zu *NN'*.

Aus Fig. 10, die solch ein Diagramm darstellt, geht deutlich hervor, dass dies nicht der Fall ist für die betreffende Platte, sondern dass die Schwärzung nach dem Rande der Platte regelmässig zunimmt.

Eine andere Untersuchungsmethode war folgende: die zu untersuchende Platte wurde über ihre ganze Oberfläche gleichmässig beleuchtet und dann durchphotometriert. Auch dann stellte es sich heraus, dass die Schwärzung an den Rändern die grösste war (vgl. Fig. 11). Dieser sogenannte „Randfehler“

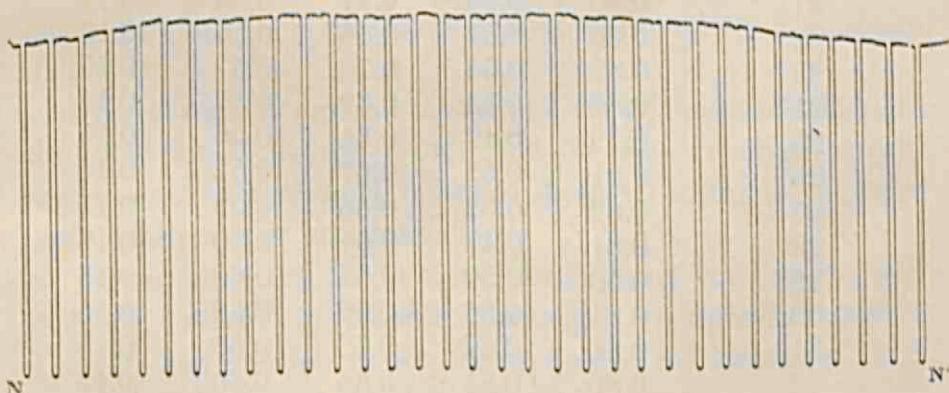


FIG. 11.

tritt auch bei den besten Platten auf. Da keine Möglichkeit vorhanden war, diesen Fehler zu umgehen, wurde er so gut wie möglich eliminiert, indem wir jedes Absorptionsspektrum

TAB. 3.

Nummer des Spektrums.	I.	II.	III.	IV.	V.
	$\lambda = 661.$	$\lambda = 596.$	$\lambda = 560.$	$\lambda = 521.$	$\lambda = 489 \mu \mu$
	Z	Z	Z	Z	Z
1	0.77	0.46	0.64	0.56	0.14
2	0.80	0.48	0.67	0.60	0.19
3	0.79	0.49	0.66	0.61	0.18
4	0.78	0.47	0.64	0.60	0.18
5	0.76	0.48	0.66	0.56	0.16
6	0.77	0.51	0.67	0.57	0.16
7	0.76	0.46	0.62	0.56	0.15
8	0.77	0.47	0.64	0.58	0.19
9	0.80	0.51	0.67	0.61	0.18
10	0.81	0.48	0.64	0.60	0.18
11	0.76	0.50	0.67	0.56	0.16
12	0.77	0.53	0.67	0.57	0.16
13	0.79	0.49	0.64	0.59	0.19
14	0.82	0.52	0.69	0.62	0.18
15	0.82	0.54	0.70	0.61	0.18
16	0.78	0.50	0.67	0.57	0.16
17	0.78	0.52	0.71	0.56	0.15
18	0.76	0.56	0.72	0.52	0.14
19	0.80	0.52	0.67	0.56	0.14
20	0.80	0.56	0.72	0.56	0.15
21	0.80	0.55	0.71	0.56	0.14
22	0.80	0.51	0.66	0.56	0.14
23	0.82	0.54	0.70	0.57	0.15
24	0.80	0.54	0.69	0.57	0.14
25	0.79	0.49	0.64	0.56	0.15
26	0.81	0.52	0.67	0.57	0.15
27	0.82	0.52	0.66	0.59	0.15
28	0.81	0.47	0.61	0.60	0.16
29	0.80	0.50	0.67	0.60	0.16
30	0.81	0.52	0.66	0.59	0.15
31	0.81	0.47	0.62	0.60	0.15
32	0.80	0.51	0.66	0.60	0.15
33	0.82	0.50	0.65	0.61	0.16
34	0.81	0.46	0.61	0.60	0.16
35	0.84	0.50	0.65	0.61	0.17
36	0.83	0.51	0.66	0.61	0.16
Mittel:	0.796	0.505	0.662	0.582	0.160
Mittlere absolute Abweichung ΔZ	0.017	0.020	0.020	0.020	0.013

zweimal an verschiedenen Stellen der Platte und in ziemlicher Entfernung vom Rande, aufnahmen.

Um die Grösse des Fehlers in der gemessenen Schwärzung — welcher infolge obengenannter Plattenfehler entstand — kennen zu lernen, haben wir mit der einmal ausgesuchten Plattenart eine ausführliche Untersuchung eingeleitet. Wir bestimmten dazu von einer der Platten, auf der 36 Mal dasselbe Spektrum photographiert war, den mittleren Wert des Fehlers in der Schwärzung. Für fünf verschiedene Wellenlängen wurde die Schwärzung dieser 36 Spektrogramme gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stellen wir in der Tab. 3 dar, wo der mittlere Wert der Schwärzung, und der Abweichung oder des Fehlers in der Schwärzung, zusammengefasst sind.

Es zeigt sich, dass der mittlere Wert des Fehlers in den 5 Spalten sich sehr wenig verändert mit dem Wert der Schwärzung selbst. Während doch Z variiert von 0.80 bis 0.16, finden wir für die am meisten auseinander gehenden Werte des Fehlers ΔZ nur 0.020 und 0.013. Wir können deshalb die Schlussfolgerung ziehen, dass der Fehler in der Schwärzung von dem Wert der Schwärzung selbst annähernd unabhängig ist, und einen konstanten mittleren Wert für die ganze Platte hat.

Dies weist wohl darauf hin, dass der Fehler in der Schwärzung hauptsächlich ein Gelatinefehler und nicht ein Emulsionsfehler ist.

Da während der ganzen Aufnahme ein kristallinisch-flüssiges Präparat im Lichtwege stand, sind die Abweichungen in der gemessenen Schwärzung teilweise diesem Umstande, teilweise dem Plattenfehler zuzuschreiben.

Wir erhalten aus der Tab. 3 einen Eindruck von den grössten Fehlern, welche in unseren Messungen vorkommen können. Dass in den meisten Fällen unser Fehler viel kleiner ist, mag aus der Tab. 2 und der Fig. 8 hervorgehen.

2. FEHLER IN I.

Bei der Diskussion über die Grösse des Fehlers in unseren Messungen, dürfen wir aber nicht vergessen, dass die Bestim-

mung der Schwärzung nicht das Ziel unserer Untersuchung ist, sondern nur das Mittel um die Lichtintensität, welche diese Schwärzung hervorrief, und daraus die Durchlässigkeit des Präparates kennenzulernen. Wir wollen uns jetzt mit der Frage beschäftigen, welchen Einfluss der konstante Fehler ΔZ in der Schwärzung auf die daraus berechnete Intensität hat.

1^o. Wenn wir zuerst den rechten Teil der Schwärzungskurve betrachten, so ist der Zusammenhang zwischen der Schwärzung Z und der Lichtintensität I gegeben durch die Beziehung:

(a und b konstant).

und wir können eine kleine Abweichung ΔZ von der Schwärzung darstellen durch:

Nun sind die Fehler in der Schwärzung ΔZ , für alle Punkte der Schwärzungskurve gleich gross; ΔZ ist hier also konstant. Hieraus geht hervor dass:

Die Tatsache, dass der absolute Fehler in Z von Z unabhängig ist, besagt also, dass der relative Fehler in I vom Werte der Schwärzung unabhängig ist; oder was auf dasselbe herauskommt, dass der relative Fehler in D vom Werte von D selbst unabhängig ist.¹⁾

¹⁾ Für den nicht geraden Teil der Schwärzungskurve (vgl. Fig. 8) gilt diese Schlussfolgerung nicht. Wir wollen auf diesen Fall nicht tiefer eingehen, sondern begnügen uns hier damit, dass wir auf die von BUSE (l. c.) für diesen Teil der Schwärzungskurve gefundenen Resultate hinweisen. Wenn man die von ihm abgeleitete Gleichung für die Schwärzungskurve benutzt, so zeigt es sich, dass im dem Gebiet der kleinen Schwärzungen der relative Fehler in I umgekehrt proportional zu I zunimmt. Zur Vermeidung der Gefahr für zu grobe Fehler benutzten wir deshalb diesen ersten Teil der Schwärzungskurve so wenig wie möglich. In dem Falle, wo die Durchlässigkeit des untersuchten Präparates sehr klein war, gebrauchten wir eine sehr lange Expositionszeit um die Schwärzung der Platte dennoch über das Gebiet der Unterbeleuchtung hinauszu bringen.

Wir kamen zu dieser Schlussfolgerung, indem wir von der Erfahrungstatsache ausgingen, dass zwischen $Z=0,8$ und $Z=0,16$, das ΔZ ungefähr konstant ist. Der rechte Teil der Schwärzungskurve umfasst aber ein viel grösseres Gebiet. Aber für Werte von Z grösser als 1, sowohl wie für Werte von Z kleiner als 0,1 wird gewiss der Fehler in D grösser sein. Es bekommen ja, bei diesen sehr grossen und sehr kleinen Schwärzungen, verhältnismässig kleine absolute Fehler in der Messung des Mikrophotometers ziemlich grossen Einfluss auf den gemessenen Wert von Z .

Wenn wir bedenken dass:

$$Z = \log \frac{U_0}{U}$$

dann geht daraus hervor für den Fehler in Z ,

$$\Delta Z = \sqrt{\left(\frac{\Delta U_0}{U_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2}$$

Wenn wir der Einfachheit halber annehmen, dass $\Delta U_0 = \Delta U$, so wird:

$$\Delta Z = \Delta U \sqrt{\frac{1}{U_0^2} + \frac{1}{U^2}}$$

Für den Fall einer *grossen* Schwärzung, d. h. wenn U mit Rücksicht auf U_0 verhältnismässig klein ist, so wird ΔZ von $\Delta U \cdot \frac{1}{U}$ beherrscht, welche Grösse bei kleinen Werten von U eine wichtige Rolle spielen wird.

Für den Fall einer *kleinen* Schwärzung wird zwar der absolute Fehler ΔZ klein sein, sein relativer Wert $\frac{\Delta Z}{Z}$ wird aber, gerade weil Z klein ist, von grosser Bedeutung.

Wenn man also die zuverlässigsten Intensitätsbestimmungen aus Schwärzungsmessungen ableiten will, so wird man zugunsten eines kleinen relativen Fehlers in Z die Umstände der Beleuchtung und Entwicklung so wählen müssen, dass die zu messende Schwärzung nicht zu gross und nicht zu klein wird.

Es ist schwer, die zulässigen Grenzen scharf anzudeuten, vorzugsweise arbeite man aber mit Schwärzungen nicht kleiner als 0.1 und nicht grösser als 1.

Um aus den gemessenen Schwärzungen auf Intensitätsverhältnisse schliessen zu können, bestimme man stets die für die gebrauchte Platte geltende Schwärzungskurve. Die Arbeit in diesem Gebiete hat überdies den Vorteil, dass man wenigstens die Form dieser Kurve kennt; ist sie ja zwischen diesen Grenzen ungefähr eine Gerade. Die schon genannte Tatsache, dass in diesem Gebiete der Fehler in der Intensitätsbestimmung ziemlich unabhängig vom Werte der Schwärzung ist, bedeutet einen weiteren Vorteil.

9. ERGEBNISSE.

Nach der oben beschriebenen Methode bestimmten wir die Durchlässigkeit D als Funktion der Wellenlänge für drei kristallinische Flüssigkeiten.

1. *p*-Azoxyanisol.
2. Anisaldazin.
3. Cholesteryl-benzoat.

Bei den ersten zwei Substanzen bestimmten wir überdies den Einfluss der Schichtdicke.

Das Cholesteryl-benzoat untersuchten wir nur für eine Schichtdicke ($d = 0.15$ m.M.). Die kristallinisch-flüssige Phase dieser Substanz zerstreut das Licht so stark, dass für die Aufnahme des Absorptionsspektrums dieses ziemlich dünnen Präparates schon eine Beleuchtungszeit von einer halben Stunde erforderlich ist. Und das Arbeiten mit beträchtlich längeren Beleuchtungszeiten soll man vermeiden, weil bei höheren Temperaturen die Gefahr für Zersetzung dieser Substanz besteht.

Ferner machten wir noch eine Reihe Aufnahmen, um den Einfluss der Temperatur auf die Durchlässigkeit zu bestimmen. Wir fanden dabei, dass bei höherer Temperatur die Zerstreuung grösser wird. Diese Zunahme ist aber so gering, dass der Einfluss unserer Beobachtungsfehler sich zu stark geltend machte, um diesen Temperatureinfluss quantitativ zu verfolgen.

Der sehr kleine Temperaturkoeffizient der Zerstreuung macht es vollständig sicher, dass unsere Temperaturmessung keine Fehler veranlasst, welche nicht innerhalb unserer Beobachtungsfehler liegen.

Die Ergebnisse unserer Beobachtungen für die drei oben- genannten Substanzen stellten wir in den folgenden Tabellen dar. (Tab. 4—10).

TAB. 4.

p-Azoxyanisol

Isotrop-flüssig.
Temp. 139°.

$\lambda \backslash d$	0.15 ¹⁾	0.17 ¹⁾	0.21 ²⁾	0.50 ¹⁾	0.61 ³⁾	1.24 ¹⁾	1.67 ¹⁾	2.00 m.M. ¹⁾
471 $\mu\mu$	42	41	32	6.5	3.2	—	—	—
480 „	61	60	56	25	17	2.5	—	—
489 „	76	74	71	48	39	15	8.1	5.0
499 „	85	85	82	64	57	32	22	14
510 „	92	90	90	72	70	51	40	32
521 „	95	92	94	83	80	63	54	45
533 „	98	94	96	87	86	72	68	58
546 „	99	96	97	90	90	80	76	70
560 „	100	98	99	93	93	86	84	78
577 „	100	100	100	95	95	91	90	87
596 „	100	100	100	97	97	95	94	92
617 „	100	100	100	98	98	97	96	95
639 „	100	100	100	99	99	98	98	97
661 „	100	100	100	100	100	99	99	98

¹⁾ Mittel aus den Beobachtungen zweier verschiedener Präparate.

2) > > , > drei > >

TAB. 5.
p-Azoxyanisol.
Durchlässigkeit *D* in Prozenten. Ex-flüssig.
Temp. 126°.

$\frac{\lambda}{\mu\mu}$	0.15 ¹⁾	0.17 ¹⁾	0.21 ²⁾	0.50 ¹⁾	0.61 ³⁾	1.24 ¹⁾	1.67 ¹⁾	2.00 m.M. ¹⁾
471 $\mu\mu$	10	7.1	4.0	—	—	—	—	—
480 "	19	15	11	1.8	—	—	—	—
489 "	27	21	17	3.7	2.0	—	—	—
499 "	33	27	22	5.8	3.3	—	—	—
510 "	37	31	27	8.1	4.8	—	—	—
521 "	40	35	30	10	7.2	—	—	—
533 "	42	39	32	12	8.3	—	—	—
546 "	45	42	34	14	10	—	—	—
560 "	48	45	35	15	12	2.8	1.2	—
577 "	50	46	39	17	13	3.5	1.4	0.9
596 "	51	47	41	19	15	4.3	1.7	1.0
617 "	52	48	43	21	16	5.1	1.9	1.2
639 "	53	49	44	23	18	6.3	2.4	1.7
661 "	54	50	46	25	20	7.1	3.1	1.9

TAB. 6.
p-Azoxyanisol.
Durchlässigkeit *D* in Prozenten. Ex-fest.
Temp. 126°.

$\frac{\lambda}{\mu\mu}$	0.15 ¹⁾	0.17 ¹⁾	0.21 ²⁾	0.61 ³⁾	1.24 ¹⁾	1.67 ¹⁾	2.00 m.M. ¹⁾
489 $\mu\mu$.	38	38	28	2.7	—	—	—
499 "	45	44	33	5.1	—	—	—
510 "	52	48	37	7.0	—	—	—
521 "	58	51	42	8.5	—	—	—
533 "	63	54	46	10	—	—	—
546 "	64	57	48	13	—	—	—
560 "	66	59	49	15	3.2	1.1	—
577 "	67	61	52	17	4.4	1.7	0.9
596 "	68	63	55	19	5.0	2.2	1.2
617 "	69	66	56	20	5.6	2.7	1.5
639 "	70	68	58	22	7.1	3.4	1.8
661 "	72	70	59	25	8.4	3.9	1.0

¹⁾ Mittel aus den Beobachtungen zweier verschiedener Präparate.

²⁾ " " " " " drei " " " "

³⁾ " " " " " fünf " " " "

TAB. 7.

*Anisaldazin.*Durchlässigkeit D in Prozenten.

Isotrop-flüssig

Temp. 184° .

λ	d	0.06	0.09	0.12	0.15	0.20	0.28	0.38	0.52	0.76	1.09	1.16	1.23	1.60 m.M.
455 $\mu\mu$		75	57	35	44	38	27	15	8.5	2.5	—	—	—	—
463 „		85	82	80	75	68	55	46	35	24	12	10	8.5	4.0
471 „		93	90	86	84	80	73	67	58	45	33	30	27	19
480 „		96	94	91	89	88	84	79	67	58	48	46	43	32
489 „		98	96	95	93	90	90	86	76	68	60	58	54	45
499 „		100	98	96	94	92	93	87	82	75	66	66	62	51
510 „		100	99	97	96	94	95	90	87	81	72	71	70	62
521 „		100	100	98	98	95	96	93	91	86	79	78	77	71
533 „		100	100	99	99	97	97	95	95	89	87	85	83	79
546 „		100	100	100	100	99	98	96	96	91	90	88	87	85
560 „		100	100	100	100	100	99	97	97	93	92	92	91	90
577 „		100	100	100	100	100	100	99	98	95	95	94	93	92
596 „		100	100	100	100	100	100	100	99	96	97	96	95	94
617 „		100	100	100	100	100	100	100	100	98	98	97	96	95
639 „		100	100	100	100	100	100	100	100	99	99	98	97	96
661 „		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	98	97

TAB. 8.

*Anisaldazin.*Durchlässigkeit D in Prozenten.Ex-flüssig.
Temp. 173°.

$\frac{d}{r}$	0.06	0.12	0.15	0.20	0.38	0.52	0.76	1.09	1.23	1.60 m.M.
455 $\mu\mu$	38	19	15	8	1.3	—	—	—	—	—
463 „	44	25	21	15	4.8	2.1	—	—	—	—
471 „	50	30	26	20	7.5	3.5	1.2	—	—	—
480 „	53	33	29	22	9.0	4.5	2.1	—	—	—
489 „	54	36	30	23	11	5.8	2.5	—	—	—
499 „	55	38	32	25	11	6.9	3.0	—	—	—
510 „	57	40	34	27	12	8.0	3.5	—	—	—
521 „	59	42	36	27	14	9.0	4.1	—	—	—
533 „	62	43	37	28	16	10	4.8	1.7	—	—
546 „	64	45	38	31	17	11	6.0	2.3	1.0	—
560 „	67	48	39	32	18	12	6.8	2.5	1.2	—
577 „	68	50	40	35	19	13	7.0	3.0	1.3	—
596 „	70	51	42	37	19	14	7.5	3.5	1.7	1.0
617 „	72	52	42	38	20	15	8.0	3.8	2.2	1.2
639 „	75	53	43	39	21	16	9.0	4.0	2.5	1.4
661 „	80	54	45	39	22	17	10	4.5	3.0	1.5

TAB. 9.
Anizaldazin.
 Durchlässigkeit D in Prozenten. Ex-fest.
 Temp. 173° .

λ	$d =$	0.15 m.M.	0.20 m.M.	0.76 m.M.	1.23 m.M.
463 $\mu.\mu.$	39	—	—	—	—
471 "	45	25	1.4	—	—
480 "	49	26	2.3	—	—
489 "	51	28	3.1	—	—
499 "	52	30	3.8	—	—
510 "	55	31	4.1	—	—
521 "	58	32	4.7	—	—
533 "	62	33	5.8	1.5	
546 "	64	36	7.0	1.6	
560 "	66	39	7.9	1.7	
577 "	67	41	8.9	2.3	
596 "	67	43	10	2.7	
617 "	68	45	11	3.5	
639 "	69	48	13	4.5	
661 "	71	51	14	5.2	

TAB. 10.
Cholesteryl-benzoat.
 Durchlässigkeit D in Prozenten. $d = 0.15$ m.M.

λ	Isotrop-flüssig Temp. = 182°	Ex-flüssig Temp. = 156°	Ex-fest Temp. = 156°
428 $\mu.\mu.$		1.8	17.0
440 "		2.0	17.0
447 "		2.3	17.0
463 "		2.2	17.0
480 "		1.9	17.0
499 "		2.1	16.4
521 "		1.4	16.5
546 "		1.5	16.4
596 "		1.4	16.0
639 "		1.5	16.4
661 "	Vollkommen durchsichtig	1.4	16.4

KAPITEL II.

Theoretische Betrachtungen.

In diesem Kapitel werden wir versuchen ein Bild zu geben von der Art, in welcher das Licht durch flüssige Kristalle zerstreut wird. Die sich aus diesem Bilde ergebenden Schlussfolgerungen haben wir in Kapitel IV an den Ergebnissen unserer Messungen geprüft.

Wir setzen die allgemein bekannte Eigenschaft der starken Doppelbrechung der flüssigen Kristalle voraus.

Die Untersuchung der flüssigen Kristalle in konvergent polarisiertem Licht hat erwiesen, dass eine Schicht der trüben Flüssigkeit aus kleinen Gebieten besteht, welche sich dem Lichte gegenüber verschieden verhalten.

Stellen wir uns vor, dass die flüssigen Kristalle aus langgestreckten Molekülen bestehen, deren gegenseitige Kräfte nach Parallelstellung der Molekülachsen streben, so wird ihre gegenseitige Einwirkung Gebiete hervorrufen in denen die Moleküle alle mehr oder weniger dieselbe Richtung besitzen.

Solche Gebiete hat Bose „Schwärme“ genannt.¹⁾ Man begegnet in einem derartig gebildeten kristallinisch-flüssigen Medium einer grossen Zahl innerlich gerichtete Gebiete, deren Orientierung nach dem Zufall wechselt und welche mehr oder weniger allmählich ineinander übergehen.

Diese Schwarm-hypothese ist in ihrem Wesen sehr wenig verschieden von der Kristall-theorie der flüssigen Kristalle, nach welcher dieselben aus kristallinischen Gebieten mit diskontinuen Übergängen aufgebaut sein sollten.

Durchläuft ein Lichtstrahl das Präparat, so tritt Doppel-

¹⁾ Physik. Zeitschr. 9, 708 (1908).

brechung auf. Jede der beiden obengenannten Auffassungen über die Elementargebiete führt zu diesem Schluss.

Diese Gebiete werden sich der Fortpflanzung des Lichtes gegenüber wie einachsige Kristalle verhalten, da ihre Konfiguration die optische Symmetrie dieser Kristalle besitzt. Der Unterschied in der Orientierung dieser Gebiete wird innerliche Brechung und Reflexion hervorrufen, welche das auffallende Bündel fortwährend ausdehnen, und das Medium trübe erscheinen lassen.

Man wäre leicht geneigt, auf diesen Fällen die Betrachtungen über die Lichtzerstreuung wie sie von Schwarzschild¹⁾ auf Grund der Theorie van RAYLEIGH gegeben sind, anzuwenden.

Der Wellenlängeneffekt der Durchlässigkeit weist jedoch nach einer anderen Richtung hin.

Deshalb schliessen wir uns der mathematischen Behandlung der Lichtzerstreuung an, die ORNSTEIN und ZERNIKE für den Fall der unregelmässigen Strahlbrechung auf der Sonne gegeben haben.²⁾ Ihre Ausführungen beziehen sich auf ein Medium, in welchem zufällige Gradienten des Brechungskoeffizienten bestehen.³⁾ Ein Lichtstrahl, der dieses Medium durchsetzt, wird auf unregelmässige Weise gekrümmmt. Ist also ein Bündel ursprünglich paralleler Strahlen breit im Vergleich zu den Dimensionen der Gebiete mit konstantem Brechungsindex, dann wird es kegelförmig gestreut werden.

Ist I_0 die Intensität des parallelen senkrecht auffallenden Lichtbündels, so wird die Intensität I desjenigen Lichtes, das in einem Punkte x hinter der Einfallsebene ausgestrahlt wird in einer Richtung θ mit der X-achse, ausser von I_0 auch von x und θ abhängig sein; und wird also durch

$$I_0 f(x, \theta)$$

dargestellt werden können.

ORNSTEIN und ZERNIKE haben bewiesen, dass die Funktion $f(x, \theta)$, falls der Streuwinkel der Lichtstrahlen nach dem Durch-

¹⁾ Kön. Pr. Ak. d. Wissensch., **47**, 1183, (1914).

²⁾ Proc. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam, **XXI**, 115. (1917).

³⁾ Vgl. W. H. JULIUS. Archives Néerl. Serie II, Tome XIV (1909).

laufen eines kleinen Weges klein bleibt, folgender Differentialgleichung genügen muss:

$$\sin \theta \cos \theta \frac{\partial f}{\partial x} = \omega^2 \left[\cos \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right] \quad . \quad (1)$$

In dieser Gleichung tritt nur eine Konstante auf, und zwar ω^2 . Die Grösse der Zerstreuung wird also nur von einem Parameter bedingt. ω^2 hat die Bedeutung des mittleren Quadrates der Streuwinkel pro Einheit des durchlaufenen Weges. Diese Grösse wird von der Art des zerstreuenden Mediums und von der Wellenlänge bedingt. Falls wir diese Betrachtung auf die Lichtzerstreuung in kristallinisch-flüssigen Media anwenden wollen, müssen wir voraussetzen, dass es zwischen den homogenen Gebieten keine so plötzliche Übergänge gibt, dass grosse Reflexions- oder Brechungswinkel auftreten. Aus Gl. 1) geht hervor, dass auch im vorliegenden Falle das Mass der Zerstreuung von einem Parameter ω^2 bestimmt wird. ω^2 wird also von der Doppelbrechung des Mediums, von der mittlern Grösse der Elementargebiete, und von dem Masse ihrer Parallelität abhängen. Gleichung 1) lehrt uns ausserdem noch Näheres über die Beziehung zwischen ω^2 und d .

Wählen wir für x die Dicke d des Präparates, dann stellt $I_0 f(d, \theta)$ die Intensität des durchgelassenen Lichtes dar.

Teilen wir nun die beiden Seiten der Gleichung 1) durch ω^2 , und betrachten wir das Produkt $\omega^2 x$ als eine einzige Variable, so können wir die Gleichung 1) in folgende Form bringen:

$$\sin \theta \cos \theta \frac{\partial f}{\partial (\omega^2 x)} = \left[\cos \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right] \quad . \quad (1a)$$

Vergleichen wir zwei Fälle in denen das Produkt $\omega^2 d$ denselben Wert hat, dann ist die Gleichung, 1a) aus welcher $f(d, \theta)$ zu ermitteln ist, in beiden Fällen dieselbe, wenn für $x = d$ auch noch dieselbe Randbedingung gilt. Umgekehrt wird also, solange die Grösse $f(d, \theta)$ dieselbe bleibt, das Produkt $\omega^2 d$ konstant sein müssen.

Nun ist $f(d, \theta)$ für $\theta = 0$ nichts anderes als die Durchlässigkeit D .

Wir kommen also zur Schlussfolgerung, dass bei gleichem Werte der Durchlässigkeit das Produkt $\omega^2 d$ konstant sein muss, d. h., dass für zwei Präparate, die bei verschiedener Dicke und für verschiedene Wellenlängen dieselbe Durchlässigkeit besitzen, das Produkt $\omega^2 d$ denselben Wert haben muss.

Dieser Satz trifft im Allgemeinen zu, also auch für den Fall verschiedener Substanzen. In Kapitel IV werden wir sehen, dass dieser Satz tatsächlich von den Ergebnissen der Messungen bestätigt wird.

Bei der Ableitung von Gleichung 1) ist einer eventuellen Absorption keine Rechnung getragen worden. Auch der obenerwähnte Satz gilt also nur dann, wenn keine Absorption da ist.

Die gemessene Durchlässigkeit D der kristallinisch-flüssigen Präparate ist eine Grösse, die den Effekt der Zerstreuung und der Absorption in sich schliesst. Beide Erscheinungen treten hinsichtlich des gerade durchgehenden Lichtbündels unabhängig von einander auf, falls wir uns auf Fälle kleiner Streuwinkel beschränken, d. h. wir können D annähernd als das Produkt von zwei Faktoren D_a und D_v betrachten: D_a als die Durchlässigkeit, die sich ergeben würde, falls das Bündel nur durch Absorption geschwächt wäre; D_v als die Durchlässigkeit, falls nur Zerstreuung auftrate.

Bemerken wir weiter, dass die Absorption eine molekulare Eigenschaft des Stoffes ist, die also von der Anordnung der Moleküle nicht beeinflusst wird, und dass sie im Allgemeinen nur in geringem Masse mit der Temperatur wechselt, so dürfen wir D_a eines kristallinisch-flüssigen Präparates annähernd D_i , der Durchlässigkeit desselben Stoffes in der isotrop-flüssigen Phase, gleichstellen (bei gleicher Dicke und für dieselbe Wellenlänge).

Sodass annähernd

$$D_v = D : D_i$$

An der Hand dieser Gleichung werden wir also aus unseren Messungen der Durchlässigkeit für die kristallinisch-flüssige und denjenigen für die isotrope Phase, die Durchlässigkeit

die bei mangelnder Absorption bestehen würde, berechnen können.

Die Beziehung $D_v = D : D_i$ geht auch unmittelbar aus Gl. 1) hervor, falls man eine mögliche Absorption des Präparates in Betracht zieht. Auf der rechten Seite der Gl. 1) kommt dann noch ein zweiter Term

$$-k f,$$

hinzu, worin k = der Absorptionskoeffizient der untersuchten Substanz. Gl. 1) wird dann:

$$\cos \theta \frac{\partial f}{\partial x} = \omega^2 \left[\frac{\cos \theta \partial f}{\sin \theta \partial \theta} + \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right] - k f \dots \quad (2)$$

Für den Fall, dass der Wert von θ klein ist, können wir an die Stelle von $\sin \theta$ den Wert θ , und von $\cos \theta$ den Wert 1 setzen, und finden alsdann nach Multiplikation mit θ :

$$\theta \frac{\partial f}{\partial x} = \omega^2 \left[\frac{\partial f}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right] - k f \theta \dots \dots \quad (3)$$

Wir versuchen nun der Gleichung 3) durch eine Funktion f folgender Gestalt zu genügen:

$$f = e^{-kx} \cdot \phi(x, \theta) \dots \dots \quad (4)$$

dann wird

$$-k \theta \phi + \theta \frac{\partial \phi}{\partial x} = \omega^2 \left[\frac{\partial \phi}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} \right] - k \phi \theta.$$

oder:

$$\theta \frac{\partial \phi}{\partial x} = \omega^2 \left[\frac{\partial \phi}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} \right] \dots \dots \quad (5)$$

Wir entnehmen hieraus, dass die Funktion $\phi(x, \theta)$ der Gl. 1) genügt, wie diese für den Fall der reinen Zerstreuung abgeleitet worden ist.

Die zu ermittelnde Intensität f kann also nach 4) als ein Produkt zweier Faktoren geschrieben werden, worin ersterer die Intensität des durchgehenden Lichtes angibt für den Fall dass wir es mit reiner Absorption zu tun haben, und letzterer die Intensität für den Fall reiner Zerstreuung.

Wir wollen weiter noch eine Beziehung zwischen der Zer-

streuung des kristallinisch-flüssigen Mediums und seiner Doppelbrechung zu finden versuchen. Unter der Doppelbrechung ist die Differenz der Brechungskoeffiziente für den ordentlichen und den ausserordentlichen Strahl, $(n - n')$ zu verstehen. Je grösser die Doppelbrechung, um so stärker wird die Streuung des Lichtes sein. Da den positiven und negativen Ablenkungen des ursprünglichen Lichtbündels gleiche Wahrscheinlichkeit beigemessen werden muss, so muss ω^2 jedenfalls eine gerade Funktion von $n - n'$ sein. Es liegt also auf der Hand dass die Beziehung zwischen den beiden Grössen durch:

$$\omega^2 = C(n - n')^2$$

darzustellen ist, in welcher Formell C eine Grösse ist, die nur von den Dimensionen der Teilchen und also nicht von der Wellenlänge bedingt ist.

Es wird sich später herausstellen, inwieweit diese Beziehung im Stande sein wird, unsere Resultate über die Wellenlängenabhängigkeit der Durchlässigkeit zu beschreiben.

KAPITEL III.

Die Methode zur Messung der Doppelbrechung.

In Kapitel II haben wir die Hypothese aufgestellt, dass die Streuung ω^2 des Lichtbündels dargestellt werden kann durch die Gleichung:

$$\omega^2 = C(n - n')^2$$

Um diese Beziehung und die daraus hervorgehenden Schlussfolgerungen an unserem Beobachtungsmaterial zu prüfen, müssen wir die Doppelbrechung unserer Substanzen für Licht von verschiedenen Wellenlängen kennen. Über das Mass der Doppelbrechung der kristallinischen Flüssigkeiten sind nur wenige Daten in der Literatur vorhanden. Die besten Daten sind wohl die von DORN und LOHMANN ¹⁾.

Unter Anwendung der bei manchen kristallinischen Flüssigkeiten stark hervortretenden Eigenschaft der Pseudoisotropie ²⁾ haben DORN und LOHMANN den Brechungsindex für den ordentlichen und für den ausserordentlichen Strahl einzeln gemessen.

Diese Methode konnte aber auf die von uns untersuchten kristallinischen Flüssigkeiten keine Anwendung finden. Wir wählten deshalb eine von LEHMANN vorgeschlagene Methode. ³⁾

BEOBACHTUNGSMETHODE.

Diese Methode gründet sich auf die Tatsache, dass ein Keil aus einer doppelbrechenden Substanz — ein Gipskeil

¹⁾ Ann. der Physik [IV] 29, 533 (1909) und Physik. Zeitschr. 11, 777 (1910).

²⁾ Sieh näher S. 46.

³⁾ Ann. der Physik [IV] 18, 796, (1905).

z. B. — zwischen gekreuzten Nicols eine Reihe farbiger Streifen aufweist; bei einer Gipslinse sehen wir in diesem Falle eine Reihe farbiger Ringe. Es lässt sich nun aus der Dicke an einem bestimmten Punkte und aus der daselbst auftretenden Farbe in einfacher Weise die Doppelbrechung berechnen.

Eine Linse aus einer kristallinischen Flüssigkeit ist leicht zu erhalten. Es braucht nur ein Tropfen dieser Substanz zwischen eine planparallele Platte und eine plankonvexe Linse gebracht zu werden. Die Messung wird in gleicher Weise wie bei dem bekannten Versuch über Newtonsche Ringe ausgeführt.

Ist h die Dicke der Flüssigkeitsschicht in einem bestimmten Punkte, v_1 die Geschwindigkeit des ordentlichen, v_2 die des ausserordentlichen Strahles in der Flüssigkeit, v die Geschwindigkeit und λ die Wellenlänge des Lichtes in der Luft, so sind die Zeiten welche die beiden Strahlen brauchen um die Schicht zu durchsetzen $\frac{h}{v_1}$ bzw. $\frac{h}{v_2}$. Für den ersten dunklen Ring, von der Mitte aus gerechnet, muss die Differenz dieser Zeiten der Dauer einer ganzen Schwingung gleich sein; also:

oder wenn

$$n = \frac{v}{v_1} \text{ und } n' = \frac{v}{v_2}$$

die beiden Brechungsexponenten bedeuten,

$$\lambda = h(n - n').$$

Ist a der Strahl des ersten dunklen Ringes, und r der Krümmungsstrahl der Linse, so gilt die Formel:

Also ist

$$\lambda = \frac{a^2 (n - n')}{2r}$$

oder

Kennen wir also die Wellenlänge λ des monochromatischen Lichtes, den Krümmungsstrahl r der Linse, und messen wir den Durchmesser des ersten dunklen Ringes, dann ist $n - n'$ zu berechnen.

Um gut gebildete Ringe zu erhalten, war es notwendig das kristallinisch-flüssige Präparat zwischen Linse und Glasplatte, wenigstens im mittleren Teil, möglichst vollkommen in den *pseudoisotropen* Zustand zu bringen. Alle „Schwärme“ oder „Elementar-Kristalle“ sind dann ungefähr gleich orientiert, und die Flüssigkeitsschicht zeigt alle optischen Eigenschaften einer parallel zur Hauptachse geschnittenen Kristallplatte.

Die Glaswand an sich hat schon einen ziemlich starken orientierenden Einfluss und man kann diese Parallelstellung noch vergrössern, indem man die Linse auf die Glasplatte drückt und dann vorsichtig in einer Richtung hin und her reibt. Die Teilchen werden in dieser Weise parallel der Glaswand und parallel zu einander gerichtet, und die Entstehung der Pseudo-isotropie wird dadurch gefördert.

Wir machten die Beobachtung, dass eine noch vollkommenere Pseudo-isotropie mittels folgenden Kunstgriffes erhalten werden kann. Nachdem der Beginn einer Parallelstellung konstatiert worden war, wurde die Substanz abgekühlt und zum Erstarren gebracht, dann wieder erhitzt bis zu ex-fest, welcher Vorgang einige Male wiederholt wurde. In dieser Weise erhielten wir ein Präparat wobei das ganze Feld mit einem System scharfer und gut gebildeter Ringe bedeckt war, deren Durchmesser sich genau bestimmten.¹⁾

Um nun die Grösse von A so genau als möglich feststellen zu können, messen wir nicht nur den Durchmesser des ersten Ringes, sondern meistens die der ersten fünf oder sechs

¹⁾ Auch infolge der Drehung der Polarisationsebene kann eine flüssig-kristallinische Linse zwischen gekreuzten Nikols abwechselnd helle und dunkle Ringe aufweisen. Indem man den Analysator dreht, müssen diese Ringe abwechselnd breiter und enger werden. Unser Ringsystem aber änderte die Grösse nicht bei Drehung des Analysators. Es konnte also offenbar von einer Rotation der Polarisationsebene nicht die Rede sein.

Ringe, und leiteten daraus mit Hilfe der grafischen Interpolation den wahrscheinlichsten Wert von a ab.

Für den *s-ten* dunkeln Ring gilt, wie leicht ersichtlich:

$$a_s^2 = \frac{2r\lambda}{n-n'} s \dots \dots \dots \quad 4)$$

Messen wir also den Durchmesser der auf folgenden Ringe und tragen wir die Quadrate der so gefundenen Zahlen als Funktion der Rangnummer ab, so müssen die gefundenen Punkte auf einer Geraden liegen, welche durch den Ursprung geht. Diese Beziehung benutzten wir, um die einzelnen Messungen zu korrigieren.

Die obenerwähnte Methode hat außerdem noch den Vorteil, dass er uns die Korrektion zu einem Beobachtungsfehler ganz anderer Art verschafft. Bei der Ableitung der Gleichung 1) setzen wir nämlich voraus, dass die Mitte der Linse die darunter liegende Glasplatte berührt. In der Mitte des Ringsystems sehen wir also einen dunkeln Fleck. Gewöhnlich aber wird ein wenig Flüssigkeit in die Mitte fliessen, wodurch der Fleck beträchtlich vergrössert werden kann.

Wenn die Dicke der Flüssigkeitsschicht in der Mitte gleich d ist, so lässt sich leicht beweisen dass die Gleichung 4) die Form:

$$a_s^2 = 2r \frac{\lambda}{n-n_s}, s = 2rd$$

annehmen wird. Tragen wir nun a_s^2 als Funktion von s ab, dann müssen die beobachteten Punkte wieder auf einer Geraden liegen, die aber nicht durch den Ursprung geht, sondern ein Stück $\beta = -2rd$ von der Y Achse abschneidet. (Fig. 12).

Auf graphischen Wege ist β leicht zu bestimmen und der korrigierte Wert für a zu finden.

Über die Einrichtung der Experimente noch Folgendes: Wir haben auch hier wieder einen elektrischen Ofen gebraucht, um die Substanz zu erhitzen und auf konstanter Temperatur zu halten.

Um den Einfluss der Wellenlänge auf die Doppelbrechung

zu finden, führten wir die Messung bei Licht von verschiedener Wellenlänge aus.

Wir verwendeten die Wellenlängen: $589 \mu\mu$. (*Na*), $535 \mu\mu$. (*Th*) und $670 \mu\mu$. (*Li*) und auch noch weisses Licht, vor welches wir sukzessive drei verschiedene Filter anbrachten. Der Schwerpunkt des durchgelassenen Lichtes war resp. $550 \mu\mu$. $580 \mu\mu$. und $645 \mu\mu$.

Nach vollzogener Messung der Ringe für jede dieser sechs

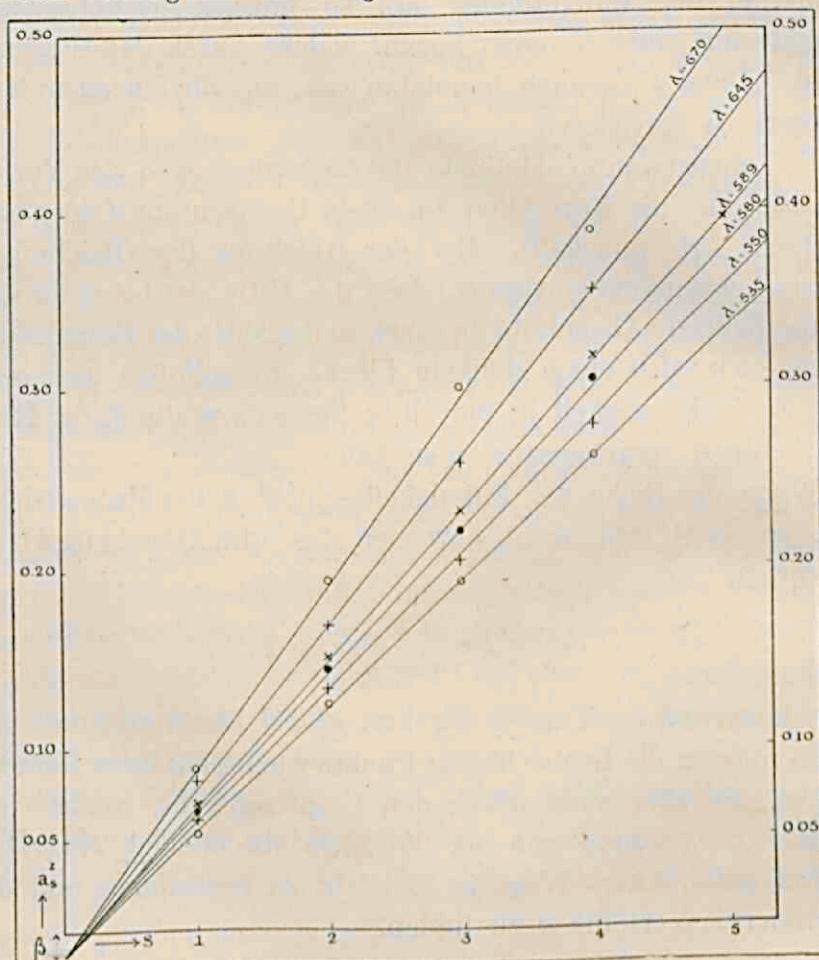


FIG. 12.

Farben, wurde immer die erste Messung aus der Reihe, als Kontrolle auf die Konstanz der Temperatur während des ganzen Experiments, wiederholt.

Das Mass der Doppelbrechung nimmt nämlich bei Tempe-

raturerhöhung stark ab¹⁾; für *p*-Azoxyanisol beträgt der Unterschied $n - n'$ bei den zwei äussersten Temperaturen durchschnittlich mehr als 10 %.

TAB. 11. *Doppelbrechung.*

λ	<i>p</i> -Azoxyanisol.	Anisaldazin.
	Temp. = 127°.	Temp. = 173°.
670 $\mu.\mu.$	0.239	0.258
661 "	0.240	0.264
645 "	0.245	0.268
639 "	0.246	0.270
617 "	0.254	0.277
596 "	0.261	0.284
589 "	0.265	0.286
580 "	0.272	0.289
577 "	0.272	0.290
560 "	0.283	0.297
550 "	0.292	0.301
546 "	0.294	0.303
535 "	0.303	0.309
533 "	0.305	0.310
521 "	0.315	0.317
510 "	0.326	0.323
499 "	—	0.330

¹⁾ Von der Tatsache, dass die Doppelbrechung eine so grosse Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, während die Extinktion nur so wenig von der Temperatur abhängig ist, kann man sich folgenderweise eine Vorstellung machen. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Doppelbrechung ab. Infolgedessen müsste also die Extinktion abnehmen. Sie zeigt aber eine kleine Zunahme, (vgl. S. 32). Es muss also einen von der Temperatur abhängigen Effekt geben, der das Trüberwerden der kristallinischen Flüssigkeiten bei der Erwärmung erklärt. Da die Parallelstellung der «Schwärme» oder «Elementar-Kristalle» bei höherer Temperatur notwendigerweise abnehmen muss, so darf man wohl hierin die der Doppelbrechung entgegengesetzte Wirkung erblicken.

Obwohl wir wiederholt nach einem Unterschied in der Doppelbrechung für den „ex-festen“ und den „ex-flüssigen“ Zustand suchten, konnten wir einen solchen nicht feststellen.

Figur 12 ermöglicht uns ein Urteil über die mit der Messung erreichbare Präzision. Die mit Hilfe dieser Geraden berechneten Brechungsindices sind für *p*-Azoxyanisol und Anisaldazin in Tab. 11 vereinigt worden. Nur die fettgedruckten Zahlen sind gemessene Größen. Die übrigen sind mit Hilfe der gebräuchlichen Dispersionsformel berechnet worden.

Die Zahlen weichen erheblich von den von LEHMAN mit Hilfe weissen Lichtes annähernd berechneten Werten der Doppelbrechung ($\lambda = \text{ca. } 575$) ab. Wir glauben, dass, da unsere Methode offenbar einen geringeren mittleren Fehler besass, unsere Werte den Vorzug verdienen.

Bei dem Cholesterylbenzoat ist es uns trotz vieler Mühe nicht gelungen, die Teilchen zu orientieren und die Substanz in den pseudo-isotropen Zustand zu bringen. Da wir zwischen gekreuzten Nicols keine deutliche Ringbildung wahrnehmen konnten, fiel damit auch die Möglichkeit fort, die Doppelbrechung auf diesem Wege zu untersuchen.

KÄPITEL IV.

Prüfung der Theorie. Schlussfolgerungen.

Im zweiten Abschnitt haben wir, von plausiblen Voraussetzungen ausgehend, zwei Sätze abgeleitet, die sich auf die Durchlässigkeit einer kristallinisch-flüssigen Substanz beziehen, insoweit diese Durchlässigkeit mit der Zerstreuung verknüpft ist.

Die so erhaltene Durchlässigkeit haben wir D_v genannt, und wir haben erörtert in welcher Weise wir D_v aus der totalen Durchlässigkeit der kristallinischen Flüssigkeit D und aus der Durchlässigkeit der isotropen Schmelze D_i ableiten können. Zwischen diesen drei Größen wird annähernd folgender Zusammenhang bestehen:

$$D_v = D : D_i \dots \dots \dots \quad 1)$$

Wollen wir also die auf theoretischer Basis gefundenen Resultate an dem Beobachtungsmaterial prüfen, dann müssen wir erst die beobachteten Werte von D reduzieren.

Beschränken wir uns zuerst auf ex-flüssiges¹⁾ *p*-Azoxyanisol. Für die Reduktion von D müssen wir die Durchlässigkeit D_i der isotropen Phase in ihrer Wellenlänge- und Dicke-abhängigkeit kennen. Die Werte für D_i haben wir der Tab. 4 entnommen, und in Fig. 13 dargestellt. Auf der Abszissen-achse ist die Durchlässigkeit D logarithmisch abgetragen und als Funktion der Dicke d dargestellt. Dann müssen für je eine bestimmte Wellenlänge alle beobachteten Punkte auf einer Geraden liegen, die, wie leicht ersichtlich, durch den Punkt $d = 0, D = 100$ geht.

Dieses Kriterium benutzten wir um die beobachteten Werte

¹⁾ Dass für diese Prüfung der ex-feste Zustand weniger geeignet ist, wird in der Nachrede erläutert werden.

von D_1 zu korrigieren. Die in dieser Weise korrigierten Werte findet man in der Tab. 12.

Mit Hilfe dieser Tabelle können wir aus den gefundenen Werten von D (vgl. Tab. 5) den gesuchten Zusammenhang zwischen D_V und d für verschiedene Wellenlängen berechnen. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in der Tab. 13 niedergelegt.

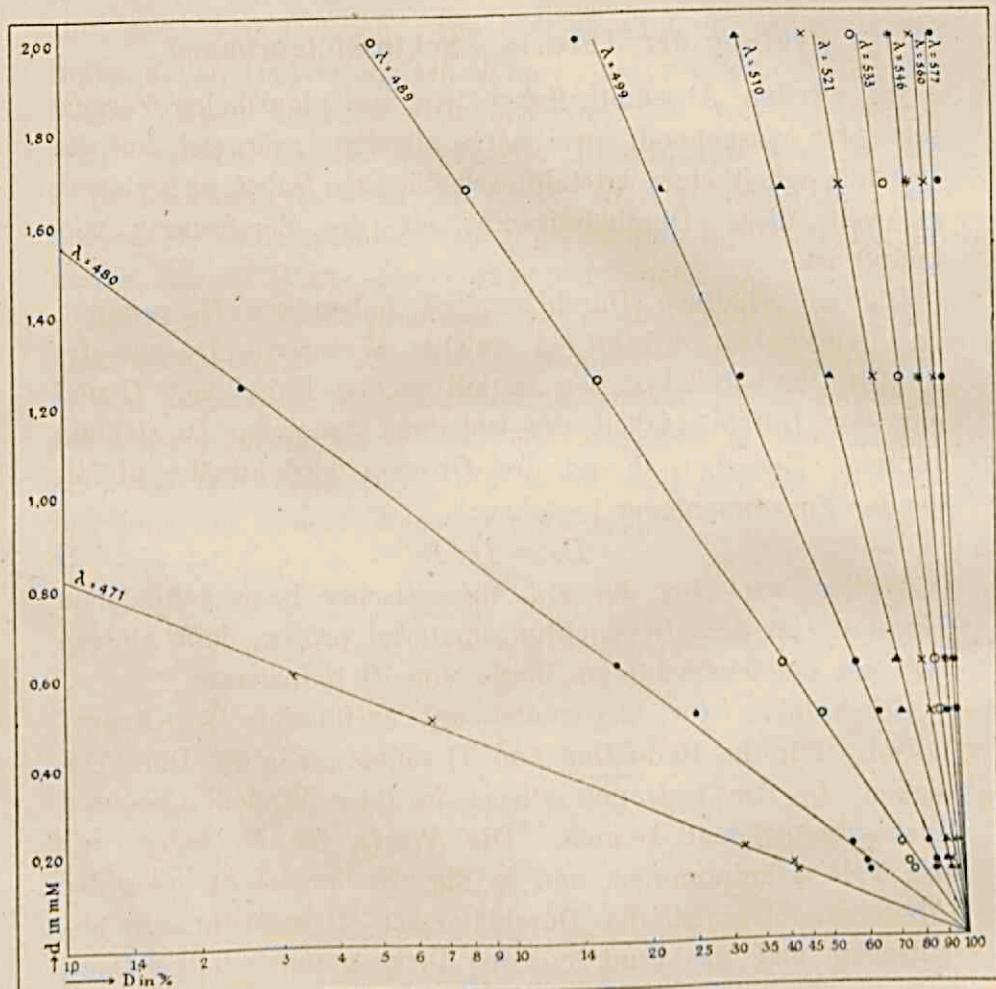


FIG. 13.

gelegt worden. Wenn wir für einige verschiedene Wellenlängen $\log. D$ als Funktion von d abtragen, dann finden wir eine Reihe Kurven (vgl. Fig. 17, strichlierte Linien) welche alle durch den Punkt $d = 0$, $D = 100$ gehen, da ja für den

TAB. 12.

p-Azoxyanisol.

Isotrop-flüssig.

Korrigierte Werte für D_i in Prozenten.

Temp. 139°.

λ	d	0.15	0.17	0.21	0.50	0.61	1.24	1.67	2.00 m.M
471	$\mu.\mu.$	43	39	31	6.2	3.3	—	—	—
480	"	64	61	54	23	17	2.5	—	—
489	"	79	77	72	46	39	15	7.8	4.7
499	"	87	86	82	63	57	31	31	15
510	"	92	91	89	75	70	49	38	32
521	"	95	94	93	83	80	63	54	48
533	"	97	96	95	88	85	72	66	60
546	"	99	98	97	92	90	80	75	70
560	"	100	99	98	94	93	86	82	80
577	"	100	100	99	96	95	91	88	86
596	"	100	100	100	98	98	95	92	91
617	"	100	100	100	99	99	97	96	95
639	"	100	100	100	100	100	98	97	97
661	"	100	100	100	100	100	99	98	98

TAB. 13.

p-Azoxyanisol.

Ex-flüssig.
Temp. 126°

$$D_{\mathbf{v}} = D; D_{\mathbf{i}}$$

λ	d	0.15	0.17	0.21	0.50	0.61	1.24	1.67	2.00 m.M.
489 $\mu.\mu.$		34	27	24	8.0	5.1	—	—	—
499 "		38	31	27	9.2	5.8	—	—	—
510 "		40	34	31	11	6.9	—	—	—
521 "		42	37	32	12	9.0	—	—	—
533 "		43	40	34	14	9.8	—	—	—
546 "		45	43	35	15	11	—	—	—
560 "		48	45	36	16	13	3.2	1.4	—
577 "		50	46	39	18	14	3.8	1.6	1.0
596 "		51	47	41	19	16	4.5	1.8	1.1
617 "		52	48	43	21	17	5.3	2.0	1.3
639 "		53	49	44	23	18	6.3	2.5	1.6
661 "		54	50	46	25	20	7.2	3.2	2.0

Grenzfall $d = 0$ das auffallende Licht vollständig durchgelassen

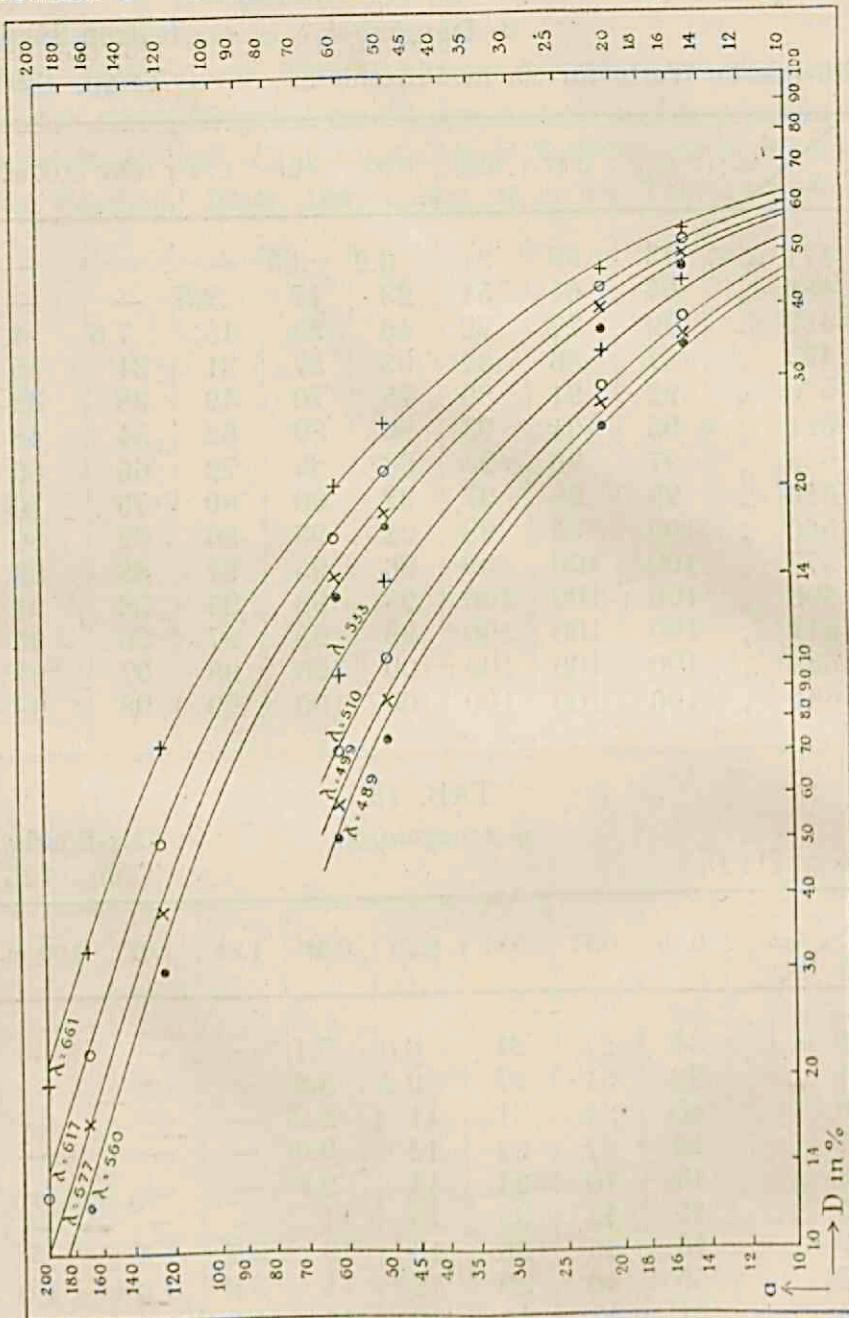


FIG. 14.

wird. Es empfiehlt sich hier aber ¹⁾, auch d logarithmisch

¹⁾ Wie sich später näher zeigen wird.

abzutragen, wodurch wir Fig. 14 erhalten. An dieser Figur wollen wir jetzt die theoretisch abgeleiteten Sätze prüfen.

SATZ a. Eine erste Folgerung war diese: Bei gleicher Durchlässigkeit D_v muss das Produkt $\omega^2 d$ konstant sein. Hierin stellt d die Schichtdicke dar, während ω^2 ein Mass ist für die Streuung des Lichtbündels. ω^2 ist abhängig von der Art des zerstreuenden Mediums und von der Wellenlänge. Für jede der Kurven der Fig. 14 hat ω^2 also einen anderen, jedoch konstanten Wert.

Wenn wir nun in Fig. 14 eine vertikale Gerade ($D_v = \text{konstant}$) ziehen, so schneidet diese die Kurven in einer Anzahl Punkten und ergibt so eine Reihe Werte von d . Diese Werte müssen nun nach dem Satz a dem reziproken Werte von ω^2 proportional sein.

Dasselbe muss für eine zweite Reihe Werte von d gelten, welche durch eine andere vertikale Gerade gegeben wird. Das heiszt, dass die gegenseitigen vertikalen Abstände von je zwei Kurven (d ist logarithmisch abgetragen) in ihrem ganzen Verlauf gleich sein müssen.

Wie aus Fig. 14 ersichtlich, genügen die Kurven diesem Kriterium sehr gut. Wir können also sagen dass die Folgerung tatsächlich mit den Ergebnissen übereinstimmt.

Um noch auf andere Weise einen Eindruck von der Übereinstimmung mit der Theorie zu geben, haben wir für zwei dieser Kurven ($\lambda = 661$ und $\lambda = 560 \mu.\mu.$) in der Tab. 14 die gemessenen Werte für den gegenseitigen vertikalen Abstand in verschiedenen Punkten dargestellt.

TAB. 14.

$D =$	1.4	2.0	3.0	5.0	7.0	10	14	20	30	40
Abstand in m.M.	13.3	13.1	13.1	13.2	13.5	14.0	14.0	14.6	14.5	13.8
Mittel	$= 13.7 \text{ m.M.}$									

Wenn wir nun jeden Punkt der Kurve $\lambda = 560 \mu.\mu.$ über eine Länge von 13.7 m.M. hinaufschieben, dann müssen die

in dieser Weise gefundenen Punkte auf der Kurve $\lambda = 661 \mu\mu$. liegen (vgl. Fig. 15). Durch analoge Verschiebungen können alle beobachteten Punkte aus Fig. 14 auf die Kurve $\lambda = 661 \mu\mu$.

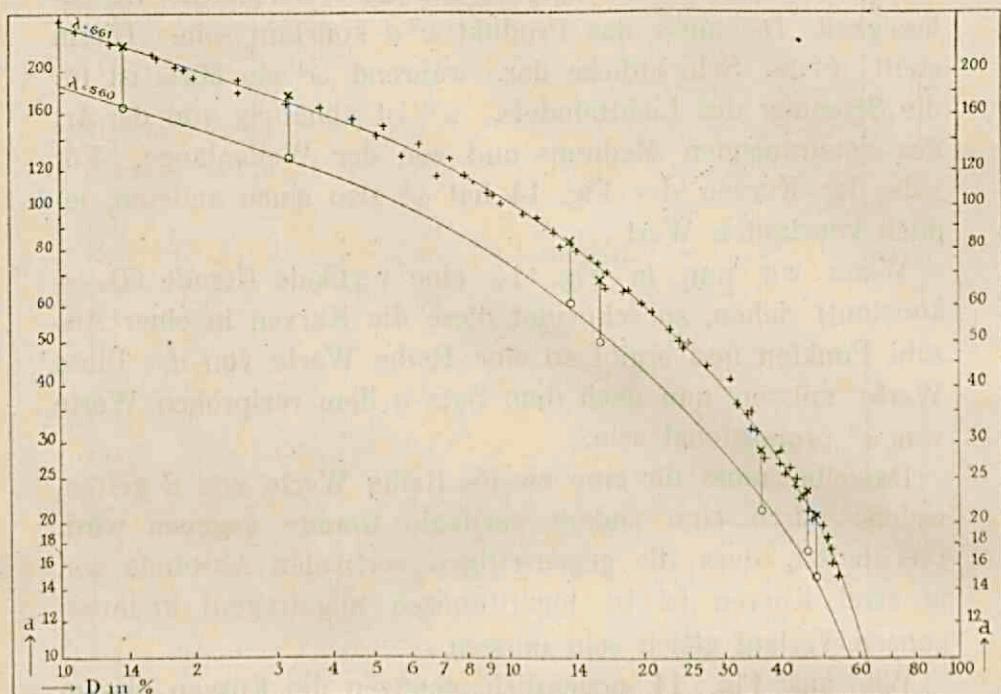


FIG. 15.

transportiert werden. Wir sehen in Fig. 15 die verschobenen Punkte, welche sich auf acht derartige Kurven beziehen, um die soeben genannte Kurve verbreitet liegen. Die Grösse der Abweichungen gibt uns einen Eindruck von der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Bemerkung ist vielleicht nicht überflüssig, dass die in Fig. 15 gebrauchten Punkte ohne irgendeine graphische Interpolation erhalten worden sind.

Zugleich gibt uns diese Verschiebung das Mittel, die Form der Kurven mit grösserer Präzision feststellen zu können als es mit Hilfe der beobachteten Punkte möglich wäre. Besonders auch deshalb, weil die verschobenen Punkte nicht in kleinen Gruppen zusammen liegen, sondern gleichmässig über die ganze Kurve verbreitet sind. In dieser Kurve ist also das vollständige Material für ex-flüssiges *p*-Azoxyanisol verarbeitet.

Vollständig in Übereinstimmung mit dem, was die Theorie für den Fall der Zerstreuung infolge einer unregelmässigen Brechung vorhergesagt hat, zeigt es sich also auch in unserem Falle, wo die Zerstreuung durch unregelmässige Doppelbrechung verursacht wird, dass ein einziger Parameter die Erscheinung beherrscht.

Dieses Resultat wurde nicht nur für *p*-Azoxyanisol erhalten, sondern ergab sich ebenso für das zu derselben Kategorie gehörige Anisaldazin.

Auch für diese Substanz sind die beobachteten Werte von D_1 korrigiert worden (vgl. Tab. 15), und mit deren Hilfe die

TAB. 15.

*Anisaldazin.*Isotrop-flüssig
Temp. 184°.Korrigierte Werte für D_i in Prozenten.

$\lambda \backslash d$	0.06	0.09	0.12	0.15	0.20	0.28	0.38	0.52	0.76	1.09	1.16	1.23	1.60 m.M.
455 $\mu\mu$	74	64	57	49	38	26	15	8.4	2.5	—	—	—	—
463 „	89	84	79	75	68	58	48	36	23	12	10	9.0	4.6
471 „	94	91	88	86	82	76	69	58	45	32	30	27	19
480 „	96	94	92	90	87	82	76	69	58	46	43	41	31
489 „	98	96	94	93	92	87	84	78	68	59	58	56	45
499 „	99	97	95	94	93	89	86	83	75	66	64	63	55
510 „	100	98	96	95	94	92	89	86	81	74	72	70	64
521 „	100	99	98	97	96	94	92	90	86	80	79	78	72
533 „	100	100	99	99	98	96	95	94	90	86	84	83	79
546 „	100	100	100	100	99	98	97	96	93	90	89	88	84
560 „	100	100	100	100	100	99	98	97	94	92	91	90	87
577 „	100	100	100	100	100	100	99	98	96	94	93	92	89
596 „	100	100	100	100	100	100	100	99	97	95	94	93	91
617 „	100	100	100	100	100	100	100	100	98	96	95	94	92
639 „	100	100	100	100	100	100	100	100	99	98	97	95	93
661 „	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	98	96	94

Werte von D_v berechnet und in der Tab. 16 dargestellt. Man kann für Anisaldazin eine der Fig. 14 vollständig analoge Figur entwerfen und daran die theoretisch abgeleiteten Schlussfolgerungen prüfen (vgl. unter b).

TAB. 16.

*Anisaldazin.*Ex-flüssig
Temp. 173°. $D_v = D : D_i$.

$\frac{d}{\lambda}$	0.06	0.12	0.15	0.20	0.38	0.52	0.76	1.09	1.23	1.60m.M.
455 $\mu\mu$	51	33	30	21	8.4	—	—	—	—	—
463 "	50	31	27	23	10	5.5	—	—	—	—
471 "	53	34	30	24	11	6.1	2.2	—	—	—
480 "	55	36	30	25	12	6.5	3.4	—	—	—
489 "	55	38	32	25	13	7.5	3.6	—	—	—
499 "	56	40	34	27	13	8.4	4.0	—	—	—
510 "	57	41	36	28	14	9.5	4.4	—	—	—
521 "	59	43	37	29	15	10	4.8	—	—	—
533 "	62	44	37	28	17	11	5.4	2.0	—	—
546 "	64	45	38	31	17	12	6.6	2.6	1.2	—
560 "	67	48	39	32	19	13	7.2	2.8	1.3	—
577 "	68	50	40	35	19	13	7.3	3.2	1.4	—
596 "	70	51	41	37	19	14	7.7	3.7	1.8	1.1
617 "	72	52	42	38	20	15	8.2	3.9	2.3	1.3
639 "	75	53	43	39	21	16	9.1	4.1	2.6	1.5
661 "	80	54	45	39	22	17	10	4.5	3.1	1.6

Bei Cholesterinbenzoat dagegen, einer Substanz welche nach der Lehmannschen Unterscheidung zu den „Fliessenden Kris-
tallen“ gehört, trägt die Zerstreuung einen komplizierteren Karakter. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dabei nicht nur die Doppelbrechung sondern auch die Rotationsdispersion Ursache der Zerstreuung.

SATZ b.

Eine zweite Schlussfolgerung beschäftigte sich mit dem Zusammenhang, welcher zwischen der Zerstreuung durch kristallinisch-flüssige Media und ihrer Doppelbrechung bestehen muss.

Wir stellten die Hypothese auf, dass zwischen der Grösse ω^2 und der Doppelbrechung $(n - n')$ der Zusammenhang besteht:

$$\omega^2 = C(n - n')^2. \dots \dots \dots \quad 2)$$

wo C eine Grösse ist, welche ausschliesslich von den Dimensionen und der Orientierung der Elementargebiete, nicht aber von der Wellenlänge abhängt.

Um diese Hypothese für ex-flüssiges *p*-Azoxyanisol¹⁾ zu prüfen, können wir ebenfalls Fig. 14 benutzen. Nach der vorigen Schlussfolgerung ist für gleiche Werte von D das Produkt $\omega^2 d$ konstant. Obige Hypothese ist also im Zusammenhang damit folgendermassen umzubilden:

Bei gleichen Werten von D ist

$$(n - n')^2 d = \text{konstant}. \dots \dots \dots \quad 3)$$

Wenn wir um dies zu kontrollieren, aus Fig. 14 Werte von d und die dazu gehörigen Werte von λ aufsuchen, welche sich auf eine und dieselbe Durchlässigkeit D beziehen, und der Tab. 11 die für dieses λ gemessenen Werte der Doppelbrechung $(n - n')$ entnehmen, so muss das Produkt der Werte von d und $(n - n')^2$ konstant sein.

In der Tab. 17a sind für 5 Werte von D und für 10 Werte von λ diese Produkte berechnet. In der Tab. 17b findet man die korrespondierenden Resultate für Anisaldazin. Die Übereinstimmung ist auch hier höchst befriedigend zu nennen, besonders wenn man dabei die Tatsache in Betracht zieht, dass beide Faktoren aus ganz verschiedenen Messungen abgeleitet worden sind. Zur Vergleichung haben wir ausserdem für *einen* Wert von D die Produkte $d(n - n')$ und $d(n - n')^3$ für die betreffenden Punkte berechnet und diese an beiden Seiten von $d(n - n')^2$ in der Tab. 18 abgedruckt.

¹⁾ Vgl. Note S. 51.

TAB. 17a.
p-Azoxyanisol.

λ	$n_1 \cdot n_1'$	$D = 5$		$D = 10$		$D = 14$		$D = 20$		$D = 30$	
		d_1	$d_1(n_1 \cdot n_1')^2$	d_1	$d_1(n_1 \cdot n_1')^2$	d_1	$d_1(n_1 \cdot n_1')^2$	d_1	$d_1(n_1 \cdot n_1')^2$	d_1	$d_1(n_1 \cdot n_1')^2$
661	0.240	1.43	8.28	1.02	5.88	81	4.70	60	3.48	39.5	2.29
639	0.246	1.35	8.19	95	5.75	77	4.66	57	3.45	37	2.27
617	0.254	1.27	8.12	89	5.70	70.5	4.50	53	3.40	35	2.24
596	0.261	1.20	8.20	84	5.72	66.5	4.54	48	3.28	32.5	2.22
577	0.272	1.13	8.13	78	5.77	62	4.59	46	3.40	30.5	2.26
560	0.283	1.03	8.25	73	5.82	58	4.63	44	3.52	29	2.31
546	0.294			66	5.70	53	4.58	40	3.45	26	2.25
533	0.305			60	5.57	48.5	4.50	38	3.53	25	2.32
521	0.315			58	5.76	46	4.56	35	3.47	22.5	2.23
510	0.326			54	5.70	42.5	4.50	31.5	3.34	20.5	2.17
Mittel.		8.20		5.74		4.58		3.43		2.26	

TAB. 17b.
Anisaldozin.

λ	$n_2 \cdot n_2'$	$D = 5$		$D = 10$		$D = 14$		$D = 20$		$D = 30$	
		d_2	$d_2(n_2 \cdot n_2')^2$	d_2	$d_2(n_2 \cdot n_2')^2$	d_2	$d_2(n_2 \cdot n_2')^2$	d_2	$d_2(n_2 \cdot n_2')^2$	d_2	$d_2(n_2 \cdot n_2')^2$
661	0.264	106	7.39	76	5.28	60	4.18	45	3.13	30	2.09
639	0.270	100	7.29	71	5.17	56	4.08	42	3.06	27	1.97
617	0.277	94	7.20	67	5.12	54	4.14	40	3.06	26	1.99
596	0.284	92	7.39	65	5.22	52	4.18	38	3.07	26	2.09
577	0.290	86	7.23	62.5	5.27	50	4.21	37	3.12	25	2.10
560	0.297	83	7.31	58	5.12	47	4.14	35	3.09	22.5	1.98
546	0.303	79	7.23	56	5.13	45	4.13	33.5	3.07	22	2.02
533	0.310	76	7.30	54	5.20	43.5	4.17	32.5	3.12	21.5	2.06
510	0.223	67.5	7.10	47.5	5.05	38	4.00	28.5	3.00	18	1.89
499	0.330	66	7.19	47	5.13	37	4.04	27.5	2.99	17.5	1.91
Mittel.		7.26		5.17		4.13		3.07		2.01	

TAB. 18.

<i>p-Azoxyanisol.</i>				<i>Anisaldazin.</i>			
<i>D = 10.</i>				<i>D = 10.</i>			
λ	$d_1(n_1 - n_1')$	$d_1(n_1 - n_1')^2$	$d_1(n_1 - n_1')^3$	λ	$d_2(n_2 - n_2')$	$d_2(n_2 - n_2')^2$	$d_2(n_2 - n_2')^3$
661	24.6	5.88	1.41	661	20.1	5.28	1.39
639	23.4	5.75	1.42	639	19.2	5.17	1.39
617	22.6	5.70	1.44	617	18.6	5.12	1.42
596	21.9	5.72	1.49	596	18.4	5.22	1.48
577	21.2	5.77	1.57	577	18.1	5.27	1.52
560	20.6	5.82	1.66	560	17.2	5.12	1.53
546	19.4	5.70	1.68	546	16.9	5.13	1.56
533	18.3	5.57	1.70	533	16.7	5.20	1.61
521	18.2	5.76	1.81	510	15.4	5.05	1.63
510	17.6	5.70	1.86	499	15.5	5.13	1.70

Als letzte Prüfung der Theorie können wir die Einzelresultate für die zwei Stoffe mit einander verglichen.

Unser erster Satz lautet nämlich: Für dieselbe Durchlässigkeit D ist das Product $\omega^2 d$ konstant, auch wenn zwei verschiedene Substanzen mit einander verglichen werden.

Und nach dem zweiten Satz können wir ω^2 durch die Gleichung:

$$\omega^2 = C(n - n')^2$$

darstellen.

Diese letzte Beziehung ist für jede der Substanzen gültig.

Also:

für *p-Azoxyanisol* ist $\omega_1^2 d_1 = C_1 (n_1 - n_1')^2 d_1$

und für *Anisaldazin* ist $\omega_2^2 d_2 = C_2 (n_2 - n_2')^2 d_2$

Bei gleichem D müssen die beiden linken Seiten denselben Wert haben, deshalb muss

$$C_1 (n_1 - n_1')^2 d_1 = C_2 (n_2 - n_2')^2 d_2$$

oder

$$\frac{(n_1 - n_1')^2 d_1}{(n_2 - n_2')^2 d_2} = \frac{C_2}{C_1} \quad \dots \quad 4)$$

Wenn wir in den Tabellen 17a und 17b die Produkte $d(n - n')^2$ aus derselben Spalte mit einander vergleichen, so muss ihr Verhältnis konstant sein.

Für zehn Werte von D haben wir dieses Verhältnis

$$C_2 : C_1$$

berechnet, und als Mittel 1.12 gefunden.

Man kann nun schliesslich dieses bekannte Verhältnis benutzen, um aus den Kurven für *p*-Azoxyanisol (Fig. 14 strichulierte Linien) diejenigen für Anisaldazin vorherzusagen. Einige der auf diese Weise bestimmten Kurven findet man in Fig. 16.

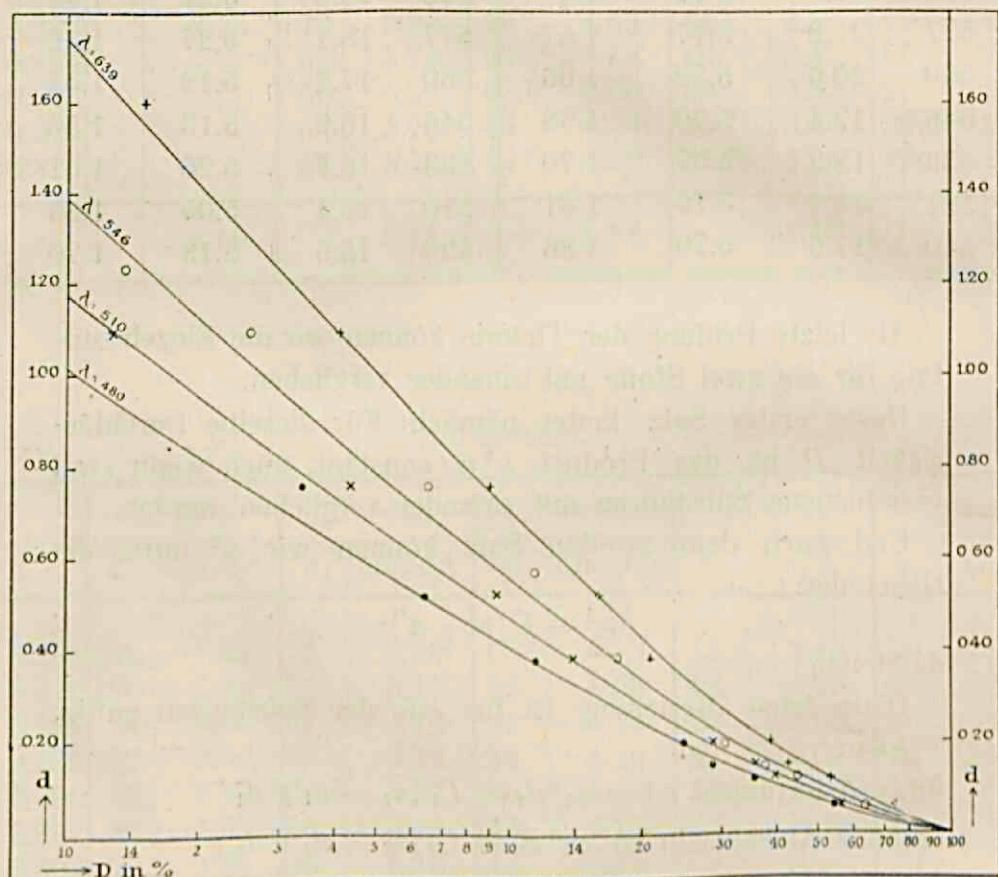


FIG. 16.

Die *beobachteten* Punkte für das Anisaldazin liegen mit einer kleinen Streuung um diese Kurven herum. Auch die hierbei erhaltene Übereinstimmung ist als sehr befriedigend zu bezeichnen.

NACHREDE.

DER UNTERSCHIED ZWISCHEN DEM EX-FESTEN UND DEM
EX-FLÜSSIGEN ZUSTAND.

Wie wir schon in der Einleitung bemerkten, war eine der Fragen, welche noch erläutert werden sollten, der von MOLL und ORNSTEIN gefundene Unterschied in der Durchlässigkeit einer kristallinischen Flüssigkeit, je nachdem diese aus dem festen oder aus dem flüssigen Zustand entstanden ist. Sie äusserten die Möglichkeit, dass diese Differenz eine Folge sei von dem verschiedenen Masse der Orientierungsfähigkeit in beiden Zuständen.

Wir untersuchten deshalb bei unseren verschiedenen Messungen jedesmal beide Zustände der kristallinisch-flüssigen Phase und auch wir konstatierten einen grossen Unterschied in Durchlässigkeit, besonders bei den dünnen Präparaten. Wir konnten zu einem quantitativen Urteil über diese Frage gelangen, nachdem wir auch für den ex-festen Zustand den Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit D_v und der Dicke d der zerstreuenden Schicht festgestellt hatten.

Für ex-festes *p*-Azoxyanisol ist D_v wieder auf die gebräuchliche Weise aus der Tab. 6 mit Hilfe der Tab. 12 (D_i) berechnet, und die erhaltenen Resultate sind in der Tab. 19 dargestellt worden.

Wenn wir nun für eine bestimmte Wellenlänge $\log. D_v$ als Funktion der Dicke d abtragen, und versuchen durch diese Punkte eine Kurve zu zeichnen, so stellt es sich heraus, dass diese unmöglich den Punkt $d = 0, D = 100$ enthalten kann. Es zeigt sich, dass die Kurve die Achse $D = 100$ in einen über der X -Achse gelegenem Punkte P schneiden muss (vgl. Fig. 17). Wenn wir noch für einige anderen Wellenlängen die Kurven $d/\log. D$ zeichnen, so legt deren Verlauf die Voraussetzung nahe, dass alle diese Kurven in einem selben Punkte P zusammentreffen. Der Anschaulichkeit wegen ist

TAB. 19.

p-Azoxyanisol. $D_v = D : D_i$.

Ex-fest.

Temp. 126°.

λ	$d =$	0.15	0.17	0.21	0.61	1.24	1.67	2.00 m.M.
489 $\mu.\mu.$	49	49	39	7.0	—	—	—	—
499 "	53	51	40	9.0	—	—	—	—
510 "	57	53	41	10	—	—	—	—
521 "	61	54	45	11	—	—	—	—
533 "	64	56	48	12	—	—	—	—
546 "	65	58	49	14	—	—	—	—
560 "	66	60	50	16	3.7	1.3	—	—
577 "	67	61	52.5	18	4.8	1.9	1.0	—
596 "	68	63	55	19	5.3	2.4	1.3	—
617 "	69	66	56	20	5.8	2.8	1.6	—
639 "	70	68	58	22	7.3	3.5	1.8	—
661 "	72	70	59	26	8.5	4.0	2.0	—

in Fig. 17 der Zusammenhang zwischen d und D_v für nur drei Wellenlängen gezeichnet worden. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf ex-festes *p*-Azoxyanisol, die strichlierten auf ex-flüssiges *p*-Azoxyanisol. Während letztere nach dem Schnittpunkt der Achsen (für $d = 0$ ist die Durchlässigkeit 100 %) konvergieren, treffen die Kurven welche sich auf ex-festes *p*-Azoxyanisol beziehen, im Punkte P zusammen (für $d = 0,08$ ist die Durchlässigkeit 100 %).

Dies bedeutet also, dass für eine Schichtdicke von 0,08 m.M. der ex-feste Zustand in der Praxis alles Licht durchlässt.

Wir können dies erklären durch die Annahme einer gerichteten Grenzschicht zu beiden Seiten des Präparates, welche durch den orientierenden Einfluss der Glaswand entstanden ist. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass beim Entstehen die Kristalle sich in die Richtung der Glaswand entwickeln. Wir dürfen also annehmen dass beim Schmelzpunkt die flüssigen Kristalle

ebenfalls eine der Glaswand parallele Vorzugsrichtung beibehalten, was beim ex-flüssigen Zustand natürlich nicht der Fall ist.

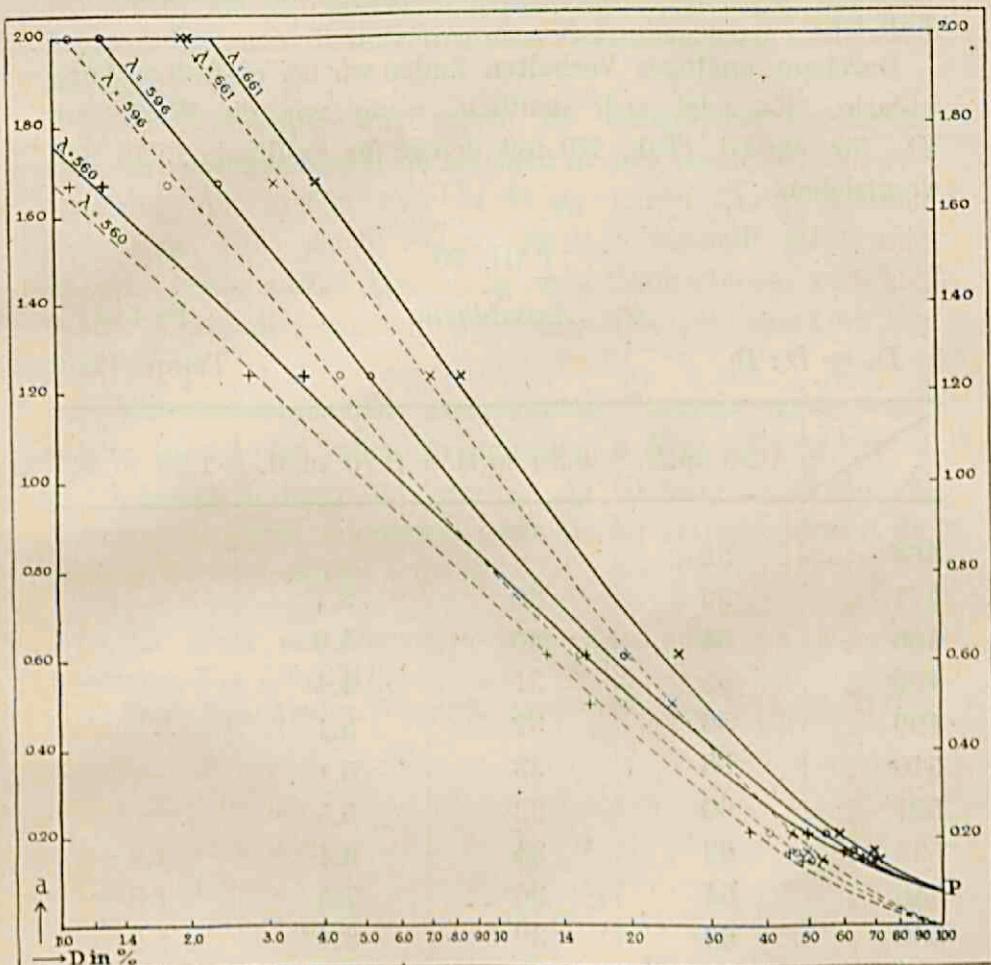


FIG. 17.

Ferner können wir die Schlussfolgerung ziehen, dass in einem Abstande von der Glaswand grösser als etwa 0.05 m.M. der ex-feste Zustand mit dem ex-flüssigen identisch ist, auch was die Orientierung anbetrifft. Zur Kontrolle dieser Schlussfolgerung können wir unsere verschiedenen Ergebnisse für ex-festes und ex-flüssiges *p*-Azoxyanisol mit einander vergleichen.

Wenn wir dazu in Fig. 17 die Kurven für ex-flüssig (strichlierte Linien) und die korrespondierenden Kurven für ex-fest (ausgezogene Linien) betrachten, so müssen diese beiden durch eine vertikale Verschiebung von 0.08 m.M. vollständig aufeinander gebracht werden können, was auch tatsächlich der Fall ist.

Durchaus analoges Verhalten finden wir bei ex-festem Anisaldazin. Es zeigt sich deutlich, wenn wir die Werte von D_v für ex-fest (Tab. 20) mit denen für ex-flüssig (Tab. 16) vergleichen.

TAB. 20.

		<i>Anisaldazin.</i>		Ex-fest.
				Temp. 173°.
$D_v = D : D_i$.		0.15 m.M.	0.20 m.M.	
λ	$d =$			
463	$\mu.\mu.$	52	—	—
471	,	53	30	3.1
480	,	54	30	4.0
489	,	55	31	4.4
499	,	56	32	5.1
510	,	58	33	5.1
521	,	60	33	5.5
533	,	63	34	6.4
546	,	64	36	7.5
560	,	66	39	8.4
577	,	67	41	9.3
596	,	67	43	10
617	,	68	45	12
639	,	69	48	13
661	,	71	51	14
				5.4

Obige Schlussfolgerung steht in direktem Widerspruch zu der Annahme dass ex-fest und ex-flüssig zwei verschiedene

Phasen sind. Offenbar existiert ebensowenig ein wesentlicher Unterschied in der Orientierungsfähigkeit der Teilchen.¹⁾

Der Unterschied liegt im Auftreten von einer Schicht gerichteter Moleküle zu beiden Seiten des ex-festen Präparates, wo dieses an die Glaswand grenzt; im ex-flüssigen Zustand dagegen kommen diese gerichteten Grenzschichten nicht oder fast nicht vor.

Diese Schlussfolgerung macht es vollkommen erklärlich, dass wir nie irgendeinen Unterschied in dem Masse der Doppelbrechung für ex-fest und ex-flüssig haben finden können (vgl. Kap. III). Auch ist es deutlich weshalb MOLL und ORNSTEIN keine einzige Andeutung eines Unterschiedes zwischen beiden Zuständen fanden, was deren Übergangspunkten betrifft.²⁾

Schliesslich wollen wir noch auf die Tatsache aufmerksam machen, dass bei allen kristallinischen Flüssigkeiten, deren Durchlässigkeit bestimmt wurde, ein ex-fester und ein ex-flüssiger Zustand vorkommt, von denen ersterer immer die grösste Durchlässigkeit aufweist.

¹⁾ Vgl. MOLL und ORNSTEIN. Proc. Kon. Acad. van Wetensch. Amsterdam XX. 210 (1917).

²⁾ Proc. Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam. Vol. XXI, 254 (1917).

STELLINGEN.

I.

Het vroeger gebruikelijke atoomgewicht van *Sb* (122.0) is te verkiezen boven de thans aangenomen waarde van 120.2.

II.

Pyrophoor ijzer is een allotrope vorm van ijzer.

III.

Het dilemma, waartoe Fock komt bij de berekening van den verdeelingscoëfficient voor de evenwichten vast-oplossing, bestaat niet.

A. FOCK. Zeitschr. f. Kryst. und Min. 28, 340 (1897).

IV.

4. REINDERS heeft niet bewezen dat *Hg Br*₂ in vasten toestand uit enkelvoudige molekulen bestaat.

Diss. Amsterdam, 1899.

V.

Het zou gewenscht zijn het uitvlokkingsproces te bestudeeren, door onderzoeken aan enkele deeltjes.

VI.

De caoutchouc-formule van HARRIES is niet bewezen.

—

VII.

De splitsing van het γ -dinitrodipheenzuur in zijn optisch-actieve componenten is geen dwingend bewijs voor de diphenylformule van KAUFER.

Journal of the Chem. Soc. of London 121, 614 (1922).

VIII.

ANDERS ANGSTRÖMS verklaring voor het verband tusschen de zonneconstante en de relatiefgetallen van de zonnevlekken, berust op zwakke grondslagen.

Astrophysical Journal 1922, 24.

IX.

De opvatting van BRODY, dat de anomaliteiten van de soortelijke warmte in de omgeving van het smeltpunt samenhangen met energiewisselingen, is onjuist.

Phys. Zeitschr. 23, 197 (1922).

X.

10. WIGERSMA verwart de begrippen Niet-Euclidische en Meerdimensionale Meetkunde.

Ir. B. WIGERSMA. Natuurkunde en Relativiteitstheorie.

A