

Messung des Dispersions- und Absorptionsverlaufes einer nichtassoziierenden polaren Flüssigkeit im Wellenlängenbereich von 1 bis 80 cm*.

Von

WOLFGANG MECKBACH, Bahia Blanca, Argentinien.

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingegangen am 10. Oktober 1951.)

Es werden die optischen Konstanten (n , n_k) des α -Bromnaphthalins bestimmt: n von 1,3 bis 80 cm aus dem Verhältnis der Wellenlänge in Luft und im Dielektrikum an stehenden Wellen;

n_k von 2,3 bis 30 cm aus dem exponentiellen Abfall einer in der Flüssigkeit fortlaufenden Welle.

Die Messungen werden in geschlossenen Wellenleitern durchgeführt. Sie überstreichen den größten Teil des Gebietes der anomalen Dispersion des α -Bromnaphthalins und lassen einen umfassenden Vergleich mit der DEBYESchen Theorie zu. Der aus den experimentellen Daten berechnete Verlauf für Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten zeigt beträchtliche Abweichungen von dem nach DEBYE theoretisch zu erwartenden. Es erscheinen daher — entgegen bisherigen Annahmen — Rückschlüsse aus Messungen bei längeren Wellen auf das Dispersionsgebiet selber auf Grund der DEBYESchen Theorie nicht berechtigt. Die Abweichungen werden diskutiert unter Zugrundelegung eines Ansatzes von PERRIN für mehrere Relaxationszeiten. In diesem Zusammenhang wird die Abhängigkeit der von KLAGES eingeführten „wirksamen Relaxationszeit“ von der Wellenlänge aus den experimentellen Daten berechnet. Sie hat den nach der Theorie für drei Relaxationszeiten zu erwartenden Verlauf.

I. Problemstellung.

Die Erscheinung der anomalen Dispersion polarer Flüssigkeiten hat durch DEBYE eine theoretische Deutung erfahren. Eine große Reihe experimenteller Arbeiten haben eine zumindest qualitative Übereinstimmung mit der Theorie ergeben. Einheitliche Messungen über den ganzen Dispersions- und Absorptionsverlauf hinweg liegen jedoch bisher noch nicht vor; insbesondere wurden Messungen im Dispersionsgebiet selber an stark assoziierenden Flüssigkeiten durchgeführt, bei welchen auf Grund der sich bildenden Molekülkomplexe die Verhältnisse unübersichtlich werden. Es erschien daher wünschenswert, eine Messung — möglichst des gesamten Dispersions- und Absorptionsverlaufes — an einer einfachen polaren Flüssigkeit durchzuführen. An Hand der Meßergebnisse sollte ein quantitativer Vergleich mit der Theorie vorgenommen werden. Als Meßflüssigkeit wurde α -Bromnaphthalin gewählt, da diese

* Nach einer an der Universität Frankfurt eingereichten Dissertation.

Flüssigkeit nicht merklich assoziiert und ihr Dispersionsgebiet in einem zugänglichen Spektralbereich (zwischen 1 und 100 cm) liegt.

II. Neuere Probleme in bezug auf die anomale Dispersion polarer Flüssigkeiten.

a) Das innere Feld.

Zur Deutung der Erscheinung der anomalen Dispersion polarer Flüssigkeiten, für welche die MAXWELLSche Beziehung

$$\varepsilon_{\infty} = n_0^2 (= \varepsilon_0)$$

(ε_{∞} = statische Dielektrizitätskonstante; n_0 = optischer Brechungsindex) *nicht* erfüllt ist, ging DEBYE [1] von der Vorstellung aus, daß die Moleküle dieser Flüssigkeiten permanente elektrische Dipole sind. Diese suchen sich in Richtung eines auf sie wirkenden elektrischen Feldes auszurichten (Orientierungspolarisation). Der Ausrichtung entgegen wirkt die thermische Molekularbewegung.

Setzt man das „innere“, auf die Moleküle wirkende Feld F gleich dem „äußeren“ E , so führt im Falle eines Wechselfeldes der DEBYESche Ansatz auf eine von der Frequenz abhängige komplexe Dielektrizitätskonstante:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' = \varepsilon_0 + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (1)$$

μ = Dipolmoment eines Moleküls, N = Anzahl der Moleküle im cm^3 , τ = Relaxationszeit. Unter Einführung der statischen DK ε_{∞} folgt:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{1 + j\omega\tau}. \quad (2)$$

Durch diese Beziehung wird für ε' der Übergang von ε_{∞} auf ε_0 und der Verlauf der Absorption (ε'') qualitativ richtig beschrieben. Die Relaxationszeit τ bestimmt die Lage des Übergangsbereiches und des Absorptionsmaximums auf der Frequenzskala.

Unter Einführung des inneren Feldes nach CLAUSIUS-MOSSOTTI erhält die zu (1) analoge Beziehung die Form:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau}. \quad (3)$$

Auflösung nach ε liefert hier:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon'' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{1 + j\omega \frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{\varepsilon_0 + 2} \tau}. \quad (4)$$

Wir sehen, daß der Charakter der Beziehung (2) erhalten bleibt, mit dem einzigen Unterschied, daß vor τ noch ein konstanter Faktor $\varepsilon_{\infty} + 2/\varepsilon_0 + 2$ auftritt.

Auflösung der Beziehungen (2) oder (4) nach ε' und ε'' führt auf die bekannten DEBYE-Kurven.

Der innere Feldansatz nach CLAUSIUS-MOSSOTTI berücksichtigt nicht die Wechselwirkung unmittelbar benachbarter Dipolmoleküle, ist also streng nur für den Fall starker Verdünnung der polaren Flüssigkeit durch ein unpolares Lösungsmittel anwendbar.

ONSAGER [2] berechnet das innere Feld unter angenäherter Berücksichtigung der Wechselwirkung benachbarter Dipolmoleküle, indem er die Rückwirkung des Feldes eines Dipolmoleküls auf ein umgebendes Kontinuum der DK ε betrachtet (Reaction-Field). Unter Anwendung des ONSAGER-Feldes auf den Fall eines „äußeren“ Wechselfeldes [3] ergibt sich

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} + \frac{3\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{(2\varepsilon + \varepsilon_0)(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 + j\omega\tau}. \quad (5)$$

Für $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0$ (verdünnte Lösung) folgt wieder die Beziehung nach CLAUSIUS-MOSSOTTI. Gl. (5) ist nicht [wie (1) und (3)] linear in $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$, läßt sich also nicht explizit nach ε' und ε'' auflösen. Eine numerische Auswertung für den Fall $\varepsilon_\infty = 10$, $\varepsilon_0 = 2$ gibt COLE [3] an. Die erhaltenen Kurven sind den DEBYE-Kurven ähnlich.

Für $\varepsilon \gg \varepsilon_0$ wendet COLE in Gl. (5) die Vernachlässigung an,

$$\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_0} \approx \frac{3}{2}$$

und erhält so für $\varepsilon(\omega)$ die Gl. (2). Das führt wieder auf DEBYE-Kurven für ε' und ε'' . Es fiel nicht auf, daß man so — auf dem Umwege über ONSAGER — wieder zu dem einfachsten Falle $F = E$ der Nichtberücksichtigung eines inneren Feldes zurückkehrte.

Die Auswertung nach ONSAGER hat sich in bezug auf die statische Dipolpolarisation gut bewährt [4].

b) Mehrere Relaxationszeiten.

In der DEBYESchen Theorie steckt die Voraussetzung, daß die Moleküle Kugelgestalt haben. Eine bessere Annäherung an die tatsächliche Form der Moleküle ist das Ellipsoid. Nach PERRIN [5] tritt für Ellipsoidmoleküle an Stelle des Ausdruckes

$$\frac{\mu^2}{1 + j\omega\tau}$$

in den Gl. (1), (3), (5) eine Summe von im allgemeinen 3 Gliedern:

$$\frac{\mu_1^2}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\mu_2^2}{1 + j\omega\tau_2} + \frac{\mu_3^2}{1 + j\omega\tau_3}. \quad (6)$$

Die μ_i sind die Momentkomponenten in Richtung der 3 Hauptachsen des Moleküls, τ_i die zugehörigen Relaxationszeiten.

Eine Aufspaltung der DEBYESchen Beziehung (2) oder (4) in — z. B. für 2 Relaxationszeiten — zwei additive Glieder ist nur für den Fall sehr weit auseinanderliegender Relaxationszeiten gestattet [6]. Die Dispersionskurve erhält einen stufenförmigen Verlauf, es treten 2 Maxima der Absorption in Erscheinung. Nach FISCHER [7] wird diese Verzweigung des Übergangsbereiches erst dann ausgeprägt, wenn sich die beiden Relaxationszeiten um etwa 2 Größenordnungen unterscheiden! Für den Fall $\tau_1 \approx \tau_2$ resultiert nur eine *Verbreiterung* des Übergangsbereiches und eine *Verflachung* des Absorptionsverlaufes. Zu (6) analoge Beziehungen gelten ganz allgemein, wenn der Beschreibung der Dispersion die Annahme mehrerer Relaxationszeiten zugrunde gelegt wird, so z. B. auch für den Fall von Molekülen mit frei drehbaren polaren Gruppen [8], oder auch für den Fall, daß ein Gemisch polarer Flüssigkeiten mit verschiedenen Relaxationszeiten vorliegt. Sehr unübersichtlich werden die Verhältnisse bei Flüssigkeiten, bei denen sich durch Wasserstoffbrückenbildung Molekülkomplexe verschiedenster Größe bilden können, den stark assoziierenden Flüssigkeiten. Eine Beschreibung in der Form (5) mit einer diskreten endlichen Folge additiver Glieder ist dann nicht mehr möglich.

c) Bisherige Messungen.

Da nun gerade diese stark assoziierenden Flüssigkeiten (Wasser, Alkohole) als stark polar bekannt sind und somit ausgeprägte anomale Dispersion und dielektrische Absorption zeigen, wurden frühere Messungen fast durchweg an ihnen durchgeführt. Diese lassen somit an sich schon keinen befriedigenden Vergleich mit der DEBYESchen Theorie zu. Darüber hinaus sind die Messungen unvollständig; sie umfassen entweder nur einen kleinen Teil des Gesamtgebietes der anomalen Dispersion und Absorption oder enthalten nur einzelne verstreute Meßpunkte. Einen Überblick über die Situation gibt in Fig. 1 eine Zusammenstellung sämtlicher zugänglicher Messungen am Äthylalkohol als der Flüssigkeit, bei der bisher die meisten Meßergebnisse vorliegen.

Man erkennt die starken Streuungen zwischen den Meßergebnissen der verschiedenen Autoren. Ein quantitativer Vergleich zwischen Theorie und Experiment erscheint nicht durchführbar.

Diese bis heute recht lückenhaften Ergebnisse der Messungen im Dispersionsgebiet selbst sind wohl im wesentlichen auf die Schwierigkeit kontinuierlicher Messungen über den großen Frequenzbereich der anomalen Dispersion polarer Flüssigkeiten (mehr als 6 Oktaven) hinweg zurückzuführen. Wenn auch eine solche Messung, welche doch eigentlich als Grundlage für weitere Untersuchungen angesehen werden müßte, noch nicht vorliegt [9], zeigt sich das Interesse, welches der dielektrischen Relaxation polarer Flüssigkeiten entgegengebracht wurde in einer großen Anzahl experimenteller Arbeiten.

Zum Beispiel werden von FISCHER und KLAGES [10] Messungen der beginnenden Dispersion (ϵ') an Flüssigkeiten mit langkettigen Molekülen (aliphatischen Chloriden) durchgeführt, bei denen sehr starke Abweichungen von der DEBYESchen Theorie zu beobachten sind und im Zusammenhang mit der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeit diskutiert werden können.

Insbesondere von FISCHER wurden systematische Untersuchungen der dielektrischen Relaxation polarer Flüssigkeiten durchgeführt. Diese Untersuchungen beruhen auf Messungen bei „langen“ Wellen, d.h. bei

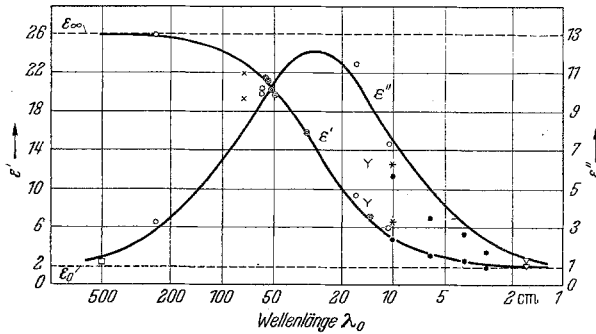


Fig. 1. Dispersion und Absorption des Äthylalkohols. Die ausgezogenen Kurven geben den für $\lambda_S = 2\pi c\tau = 28$ cm (BÄZ, SLEVOGT) berechneten Verlauf (λ_S wird mit „Sprungwellenlänge“ bezeichnet). ● VON ARDENNE, GROSS, OTTERBEIN [15], ● BÄZ [14], × DRUDE [17], * HONERJÄGER, MECKBACH [12], ▽ KEBBEL [18], † SEEBERGER, ○ SLEVOGT [16].

Wellenlängen (≈ 5 m), welche noch weit diesseits des eigentlichen Dispersionsgebietes liegen. Da hier die Dispersion noch nicht merklich ist, wird die beginnende Absorption gemessen und hieraus — nach der DEBYESchen Theorie — die Relaxationszeit der betreffenden Flüssigkeit berechnet. Ein solches Verfahren setzt also die Gültigkeit der Theorie voraus. Um diese zu prüfen, werden zunächst Messungen an einfachen, d.h. nichtassoziiierenden Flüssigkeiten mit „starrten“ Dipolmolekülen durchgeführt. Der Einfluß des inneren Feldes wird ausgeschaltet, indem die Untersuchungen an stark verdünnten Lösungen im unpolaren Lösungsmittel vorgenommen werden. Zur Prüfung werden unter Zuhilfenahme der Theorie die aus der Absorption bestimmten Relaxationszeiten mit den aus der Molekülgestalt und Größe berechneten verglichen. Bei der Berechnung wird die Ellipsoidgestalt der Moleküle berücksichtigt, jedoch stets das Vorhandensein nur einer Relaxationszeit vorausgesetzt [7]. FISCHER findet eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der aus den Messungen bestimmten mit den so abgeschätzten Relaxationszeiten z.B. für Flüssigkeiten, bei denen Halogene an einen Benzolring substituiert sind (unter anderem Chlorbenzol, α -Bromnaphthalin, Chlorantrachinon). Hieraus folgert er, daß die Dispersion und

Absorption dieser Flüssigkeiten durch die DEBYESche Theorie richtig beschrieben wird, eine Berechnung der Relaxationszeit aus der Absorptionsmessung bei „langen“ Wellen also berechtigt ist [7]. Diese Annahme dient dann als Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen an Flüssigkeiten, deren Moleküle frei drehbare polare Gruppen besitzen, sowie — im Hinblick auf eine Diskussion des inneren Feldes — an reinen polaren Flüssigkeiten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an einer nichtassoziierenden polaren Flüssigkeit, bei der das Dipolmoment starr mit dem Molekül verbunden ist, möglichst den gesamten Verlauf der Dispersion *und* Absorption zu bestimmen. An Hand der Meßergebnisse sollte geprüft werden, inwieweit Übereinstimmung mit der Theorie von DEBYE vorliegt. Die Diskussion der zu erwartenden Abweichungen sollte — ohne zusätzliche Voraussetzungen — nur auf Grund eines Vergleichs des experimentell ermittelten mit dem theoretisch zu erwartenden Kurvenverlauf durchgeführt werden.

III. Meßverfahren und Fehlerdiskussion.

Das für die Messungen verwendete α -Bromnaphthalin wurde als „Flüssigkeit mit bestimmtem Brechungsindex“ in reiner Form bei E. Merck, Darmstadt bezogen.

Die Temperatur der Meßflüssigkeit wurde mittels HÖPPLER-Thermostat auf $20,5 \pm 0,2^\circ \text{C}$ konstant gehalten.

a) Grundlage des Meßverfahrens.

Bestimmend für die Wahl des Meßverfahrens war größtmögliche Einfachheit und Durchsichtigkeit.

Die Messungen wurden in geschlossenen Wellenleitern durchgeführt; für Wellenlängen von 1,3 bis 3 cm im Rechteckrohr (H_{10} -Welle), von 5 bis 80 cm im kreiskonzentrischen Rohr (LECHER-Welle).

Allgemein läßt sich eine ebene, harmonische Welle in der Form schreiben:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{j(\omega t - kx)}.$$

Die komplexe Fortpflanzungskonstante $k = \alpha - j\beta$ enthält die dielektrischen bzw. optischen Konstanten des Dielektrikums, in welchem die Welle fortläuft.

Für Rohrwellen gilt:

$$k_R^2 = (\alpha_R - j\beta_R)^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (\epsilon' - j\epsilon'') - \gamma_v^2$$

(γ_v = Eigenwert der betreffenden Rohreigenwelle).

Unter Einführung von:

$$A_R = \frac{2\pi}{\alpha_R}$$

(Rohrwellenlänge in Dielektrikum)

$$\lambda_{g\nu} = \frac{2\pi}{\gamma_\nu}$$

(Grenzwellenlänge des Rohres für Vakuum) folgt:

$$\varepsilon' = \lambda^2 \left(\frac{1}{A_R^2} + \frac{1}{\lambda_{g\nu}^2} + \frac{\beta_R^2}{4\pi^2} \right); \quad \varepsilon'' = \lambda^2 \frac{\beta_R}{\pi A_R}. \quad (7)$$

Für die LECHER-Welle gilt einfach:

$$k_L = \alpha_L - j\beta_L = \frac{2\pi}{\lambda} (n - jn\kappa).$$

Mit $A_L = 2\pi/\alpha_L$ folgt sofort:

$$n = \frac{\lambda}{A_L}; \quad n\kappa = \frac{\lambda}{2\pi} \beta_L. \quad (8)$$

Zur Bestimmung der dielektrischen (ε' ; ε'') oder optischen Konstanten (n ; $n\kappa$) des Dielektrikums sind also zu ermitteln:

1. die Luftwellenlänge λ ;
2. die Wellenlänge im Dielektrikum $A_{R,L}$;
3. die Dämpfungskonstante im Dielektrikum $\beta_{R,L}$.

Die Wellenlängenmessungen lassen sich am einfachsten an *stehenden* Wellen durchführen; die einfachstmögliche Messung der Dämpfungskonstanten ist auf Grund einer direkten Bestimmung des exponentiellen Abfalls der Strahlungsintensität $J \sim |\mathcal{E}|^2$ einer *fortlaufenden* Welle gegeben. Der Logarithmus der Intensität gegen die durchstrahlte Schicht aufgetragen ergibt eine Gerade, deren Steigung gleich der doppelten Dämpfungskonstanten ist.

b) Strahlungsquellen.

An Sendern wurden verwendet:

1. Ein Magnetronsender, ziehbar zwischen 8,8 und 12 cm Wellenlänge.
2. Zwei im Institut selbstgebaute Magnetrons für 8,8 und 5,8 cm.
3. Unter Benutzung des Keramikrohres „Ld 12, Telefunken“ wurde ein Sender gebaut, welcher den Wellenlängenbereich von 12 bis 55 cm kontinuierlich und praktisch oberwellenfrei zu überstreichen gestattete. In demselben Sender lieferte eine zweite Röhre vom gleichen Typ Wellenlängen bis zu 80 cm †. Es traten kräftige Oberwellen in der Größen-

† Für die freundliche Überlassung dieser Röhre sei Herrn Prof. Dr. RUKOP herzlichst gedankt!

ordnung 5 bis 10 cm auf. Letztere konnten mittels Siebung durch einen Hohlleiter passender Grenzwellenlänge ebenfalls für die Messungen ausgenutzt werden. Um die Grundwelle in reiner Form zu erhalten, wurde die Strahlung durch eine (konzentrische) Wasserabsorptionsstrecke geführt. Es wurde so die dielektrische Absorption des Wassers, welche bei etwa $\lambda = 1,2$ cm ihr Maximum hat, als Filter zum Zurückhalten der kurzwelligeren Komponente der Strahlung ausgenutzt.

Sehr wesentlich für ein einwandfreies Gelingen der Messungen war absolute Strahlungsdichtigkeit der Sender und Meßleitungen.

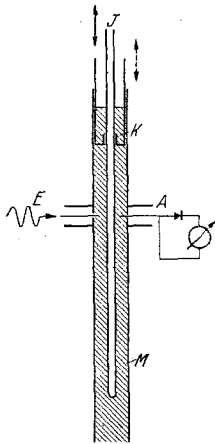


Fig. 2. Wellenlängenmesser für die LECHER-Welle.

4. Für den Wellenlängenbereich von 1,3 bis 3 cm stand der im hiesigen Institut von ANDERS [11] entwickelte Funkensender zur Verfügung. Dieser Sender zeichnet sich durch eine bisher bei Funkensendern nicht annähernd erreichte Monochromasie der Strahlung aus.

Als Empfänger dienten Siliziumdetektoren, als Anzeigegerät ein Ruhstratgalvanometer (Empfindlichkeit $2,4 \cdot 10^{-9}$ Amp · m/mm). Die Energieproportionalität der Anzeige der Detektoren wurde durch Messung der Dämpfung inhomogener Rohrwellen nachgewiesen [12].

c) Messungen an der LECHER-Welle ($5 < \lambda < 80$ cm).

α) Brechungskoeffizient. Den Luftwellenlängenmesser zeigt Fig. 2. Die Strahlung wurde bei E über eine in den Wellenleiter hineinragende Sonde eingekoppelt, die Entnahme der Meßstrahlung geschah ebenso bei A . Bei Verschiebung des Innenleiters trat in Abständen von $\lambda/2$ Resonanz ein. Die Halbwertsbreite einer solchen Resonanzkurve wurde bei $\lambda = 8,02$ cm zu $b = 0,5$ mm bestimmt. Der verschiebbare Abstimmkolben K konnte so eingestellt werden, daß die Sonden E und A in einen Bauch des elektrischen Feldes zu liegen kamen. Am unteren, freien Innenleiterende lag vollständige Reflexion vor, da die benutzte Vakuumwellenlänge stets größer als die Grenzwellenlänge der längsten im Rohr ohne Innenleiter möglichen Rohreigenwelle blieb. Die Resonanzspitzen waren auf weniger als 1‰ äquidistant.

Die Bestimmung des Brechungsindex auf Grund einer Messung der Wellenlänge in Luft und im Dielektrikum kommt im Prinzip der klassischen ersten DRUESCHEN Methode gleich [13]. Die Apparatur zur Bestimmung der Wellenlänge in der Flüssigkeit (A) glich dem oben beschriebenen Luftwellenlängenmesser (Fig. 2). Das Meßrohr M wurde vollständig mit der Flüssigkeit gefüllt. Die bei der Meßverschiebung vom

Innenleiter verdrängte Flüssigkeit konnte durch Bohrungen im oberen Abschlußkolben in diesen hineintreten. Eine Grenze Flüssigkeit-Luft (Trojanfang bei DRUDE) wurde so auf der Länge der Meßleitung vollständig vermieden. Die Sonden *E* und *A* wurden in Glaskapillaren eingeschoben, welche flüssigkeitsdicht in Bohrungen im Meßrohr eingedrückt waren.

Bei Probemessungen an einer nichtpolaren, also nichtabsorbierenden Flüssigkeit (CCl_4) zeigten sich scharfe Resonanzspitzen, wie in Luft. In α -Bromnaphthalin waren wegen der dielektrischen Absorption die Kurven stark verbreitert, bzw. verloren bei Annäherung an das — auf die Wellenlänge in der Flüssigkeit bezogene — Absorptionsmaximum ihren Resonanzcharakter völlig (Figur 3).

Die Maxima und Minima ließen sich im Mittel auf 0,05 mm lokalisieren, indem unmittelbar vor und hinter einem Extremum die Stellen gleicher Intensität aufgesucht wurden. Es zeigte sich eine mit zunehmender Dämpfung zunehmende Nichtäquidistanz der Extrema. Diese erwies sich als abhängig von der Stellung des oberen Abschlußkolbens *K*. Die Extrema waren am besten äquidistant bei Einstellung des Kolbens auf maximale einstrahlte und empfangene Intensität, d. h., wenn der Abstand Kolben-Sonden $\lambda/4$ betrug. Ein Meßbeispiel für $\lambda = 30$ cm zeigt, daß die Abstände der ersten 4 Extrema auf 0,3 % übereinstimmten; bei $\lambda = 12$ cm lagen zwischen den ersten Maxima und Minima Abweichungen bis zu 2% vor, jedoch näherten sich die Abstände der folgenden Extrema einander an und gingen gegen einen Grenzwert:

$(d_{xy} = \text{Abstand zwischen Extremum } x \text{ und Extremum } y)$

	<i>xy</i>	12	23	34	45	
$\lambda = 30$ cm:	d_{xy} (cm)	7,09	7,11	7,09		Maxima
	d_{xy} (cm)	7,06	7,09	7,11		Minima
$\lambda = 12$ cm:	d_{xy} (cm)	3,130	3,130	3,120	3,105	Maxima
	d_{xy} (cm)	3,070	3,090	3,105	3,105	Minima

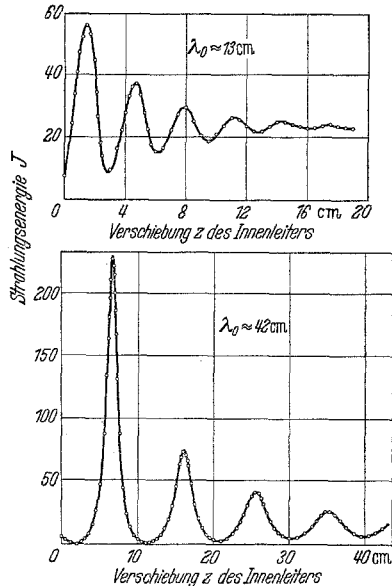


Fig. 3. Zur Wellenlängenmessung der LECHER-Welle in α -Bromnaphthalin für zwei verschiedene Wellenlängen.

Im folgenden sei ein kurzer Überblick über die möglichen Fehlerquellen einer Wellenlängenmessung im absorbierenden Dielektrikum gegeben: Es sei $z=0$ die Stelle der Ein- und Auskoppelsonde, $z=-a$ die Stelle des Abschlußkolbens K (Reflexionskoeffizient $R_A = e^{-A-j\varphi_A}$); $z=l$ die Stelle des Innenleiters ($R_L = e^{-L-j\varphi_L}$).

Summation über die unendlich oft zwischen $z=-a$ und $z=l$ hin- und herreflektierten Wellen ergibt — nach Bildung des Absolutquadrates — die vom Meßdetektor bei $z=0$ empfangene Intensität zu:

$$I(a, l) = \frac{\{1 + e^{-2(L+2\beta l)} + 2e^{-(L+2\beta l)} \cdot \cos(\varphi_L + 2\alpha l)\} \times}{1 + e^{-2(A+2\beta a) - 2(L+2\beta l)} - 2e^{-(A+2\beta a) - (L+2\beta l)} \times} \\ \times \frac{\{1 + e^{-2(A+2\beta a)} + 2e^{-(A+2\beta a)} \cos(\varphi_A + 2\alpha a)\}}{\times \cos(\varphi_A + \varphi_L + 2\alpha(a+l))}$$

Zur Erfüllung der Grenzbedingung $E_{tg} = 0$ für das elektrische Tangentialfeld an der Stelle $-a$ des metallischen Abschlußkolbens ist $A=0$, $\varphi_A = \pi$ zu setzen. Bei Abstimmung auf $a = \lambda/4$ wird ferner $2\alpha a = \pi$, so daß wegen $\cos(x + 2\pi) = \cos x$ die cos-Funktionen im Zähler und Nenner identisch werden. Man erhält dann für die Abhängigkeit $I(l)$:

$$I(l) = \frac{C \left\{ 1 + e^{-2(L+2\beta l)} + 2e^{-(L+2\beta l)} \cdot \cos\left(\varphi_L + \frac{4\pi}{\lambda} \cdot l\right) \right\}}{1 + e^{-2(L+2\beta l) - 4\beta a} - 2e^{-(L+2\beta l) - 2\beta a} \cdot \cos\left(\varphi_L + \frac{4\pi}{\lambda} l\right)} \quad (9)$$

Aufsuchen der Nullstellen des Differentialquotienten nach l dieses Ausdrucks führt auf die Extremalbedingung:

$$\frac{\beta}{\alpha} e^{-(L+2\beta l)} \cdot (1 - e^{-2\beta a}) = (1 + e^{-2\beta(a+2l)}) \sin\left[\frac{4\pi}{\lambda}(l + l_z) + \varphi_L\right]. \quad (10)$$

Hier ist:

$$l_z = \frac{\lambda}{4\pi} \arctg \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{1 - e^{-2\beta(a+L+2l)}}{1 + e^{-2\beta(a+L+2l)}}.$$

Wir erkennen:

1. Die Nullstellen liegen da, wo die Exponentialfunktion den Sinus schneidet. Hieraus ergibt sich die Erklärung dafür, daß die Abstände der ersten Maxima und die der ersten Minima voneinander verschieden sind. Die Exponentialfunktion $\exp(-2\beta l)$ wird jedoch schnell flacher, so daß für größere l bessere Äquidistanz resultiert.

2. Die Nullstellen des Sinus verschieben sich nach Maßgabe der von l abhängigen Phasenverschiebung l_z .

Bei den vorliegenden Messungen blieb $\kappa = \beta/\alpha \leq 0,12$. Für $\kappa = 0,1$ zeigt eine Abschätzung, daß der auf Grund dieser Phasenverschiebung entstehende Fehler schon für den Abstand des zweiten und dritten Maximums kleiner als 0,2% bleibt.

Man erkennt, daß genaue Messungen von A auch im absorbierenden Dielektrikum dann möglich sind, wenn nach Abstimmung des Kolbens K auf $A/4$ so viele Extrema aufgesucht werden, bis Äquidistanz der Maxima und Minima vorliegt.

In Gl. (9) folgt für $l \rightarrow \infty$, $I_\infty = C$. Dieser Wert wird (solange $l \gg a$) immer dann wieder erreicht, wenn die \cos -Glieder im Zähler und Nenner verschwinden. Hierdurch ist ein weiteres, bequemes Meßverfahren zur Bestimmung von A gegeben, solange die Dämpfung so groß ist, daß bei der möglichen Verlängerung des Innenleiters keine merkliche Welligkeit mehr auftritt. Man braucht nur die Stellen aufzusuchen, an denen die Intensität I_∞ wieder erreicht wird; ihr Abstand gibt $A/4$.

Insbesondere bei stärkerer Absorption lieferte dieses Meßverfahren genauere Ergebnisse als das — mühsamere — Aufsuchen der Maxima und Minima. Innerhalb der Meßgenauigkeit lieferten beide Verfahren gleiche Resultate. Zum Beispiel bei $\lambda = 7,53$ cm die Intensität I_∞ erreicht in Abständen von:

$$2,02; 2,03; 2,04; 2,03; 2,02 \text{ cm.}$$

Der durchschnittliche Fehler beträgt $0,3\%$ ¹.

Im folgenden einige Beispiele für die Reproduzierbarkeit der Brechungsindexbestimmung:

1. a) bei $\lambda = 5,74$ cm: $n = 1,827$ (Triodensender),
- b) bei $\lambda = 5,90$ cm: $n = 1,825$ (Magnetron).

Messung b) geschah etwa 2 Monate früher an derselben Flüssigkeit, nachdem inzwischen der größte Teil der Messungen und viele Probeversuche durchgeführt worden waren.

2. a) bei $\lambda = 52,92$ cm: $n = 2,178$,
- b) bei $\lambda = 54,88$ cm: $n = 2,177$.

Messung b) geschah an einer anderen Flüssigkeitssendung als Messung a). (Die Unterschiede der obigen λ -Werte haben bei der großen Breite der Dispersionskurve geringen Einfluß auf die n -Werte.)

β) Absorptionskoeffizient. Eine schematische Skizze der Absorptionsmeßapparatur zeigt Fig. 4. Sie sollte gestatten, den exponentiellen Abfall der Energie einer fortlaufenden LECHER-Welle abzutasten, hatte also folgenden Anforderungen zu genügen:

1. Die Flüssigkeitssäule mußte so lang sein, daß bei der vorliegenden Absorption keine am unteren Ende der Meßleitung reflektierte Strahlung merklicher Intensität bis zu der Stelle der Entnahme der Meßenergie zurückkehrte.

¹ Bei dieser Wellenlänge lag maximale auf A bezogene Dämpfung, d. h. geringste „Welligkeit“ vor (κ_{\max}).

2. Die Entnahme der Meßenergie durfte den Feldverlauf nicht merklich stören.

3. Die in die Flüssigkeit eingestrahlte Energie mußte während des Meßvorganges konstant bleiben.

Das Abtasten einer elektromagnetischen Welle geschieht gewöhnlich mittels einer in den Wellenleiter hineinragenden Sonde, welche längs eines Schlitzes auf einer Schlittenführung verschoben wird. Die hier gewählte Konstruktion erlaubte das Abtasten, indem die Sonde *S* mitsamt dem ganzen Meßrohr *M* bewegt wurde.

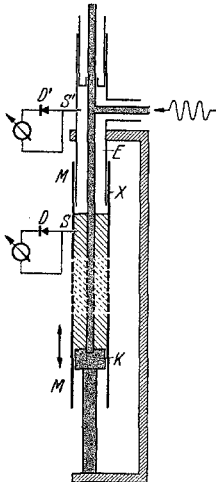


Fig. 4. Absorptionsmeßapparat (LECHER-Welle), Beschreibung im Text.

Das hat den Vorteil, daß 1. der Schlitz wegfällt, 2. die Lage der Sonde relativ zum Meßrohr sich während des Meßvorganges nicht verändert, die Bedingungen der Energieentnahme also absolut konstant bleiben. Letzteres ist bei der Schlittenführung nur durch äußerste mechanische Präzision zu erreichen.

Die Einstrahlung in die Flüssigkeit geschah über das feststehende Rohr *E*; nach unten war das Meßrohr durch einen flüssigkeitsdichten, ebenfalls feststehenden Kolben *K* abgeschlossen.

Diese Meßanordnung unterscheidet sich von einer früher benutzten [12] dadurch, daß dort bei feststehender Sonde der Flüssigkeitsspiegel gehoben oder gesenkt wurde, und somit nach jeder Meßverschiebung der Raum oberhalb der Flüssigkeit neu abgestimmt werden mußte. — Hier, bei ruhender Flüssigkeit und bewegter Sonde blieb diese Abstimmung erhalten, wenn nur 1. das Meßrohr überall homogenen Querschnitt hatte, 2. die Kontaktführung an der Stelle *x* sauber war. Die Erfüllung beider Bedingungen war gegeben, wenn während der Meßverschiebung die Anzeige des Kontrolldetektors *D'* konstant blieb, was bei insgesamt 10 cm Meßverschiebung auf weniger als 2⁰/₁₀₀ der Fall war.

Um Fehler auf Grund einer eventuell nichtzentrischen Lage des Innenleiters im Meßrohr zu erkennen, wurde festgestellt, daß die Messungen innerhalb 1% von einer Drehung des Innenleiters und des Meßrohres unabhängig blieben.

Leistungsverluste in der Rohrwand waren gegenüber den dielektrischen Verlusten der Flüssigkeit vernachlässigbar.

Fig. 5 gibt eine Übersicht über die im Wellenlängenbereich von $\lambda = 5,210$ bis $\lambda = 30,84$ cm durchgeführten Absorptionsmessungen.

Bei $\lambda = 30$ cm begann die am unteren Ende des Meßrohres (Gesamtlänge 90 cm) reflektierte Welle sich störend auszuwirken, was sich in

einer leichten Welligkeit der Kurven äußerte. Da die Dämpfung mit weiter zunehmendem λ sehr schnell abnahm, wurden bei 30 cm die Messungen abgebrochen.

Auch in bezug auf die Absorption veränderte die Flüssigkeit im Laufe der Messungen ihr Verhalten nicht merklich. Das zeigen folgende Beispiele:

- a) bei $\lambda = 16,38$ cm; $\beta^{10} = 0,0377$ cm $^{-1}$,
- b) bei $\lambda = 16,40$ cm; $\beta^{10} = 0,0375$ cm $^{-1}$,
- c) bei $\lambda = 16,43$ cm; $\beta^{10} = 0,0378$ cm $^{-1}$.

(β^{10} ist die auf die Basis 10 bezogene Dämpfungskonstante.) Diese Messungen umfassen einen Zeitraum von 1 $\frac{1}{2}$ Monaten.

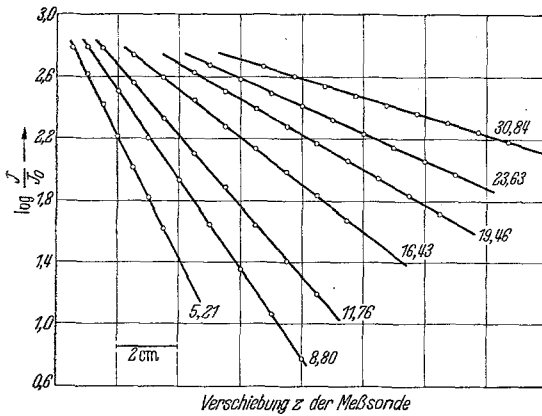


Fig. 5. Dämpfungsmessungen an der LECHNER-Welle für Wellenlängen zwischen 5,21 und 30,84 cm.

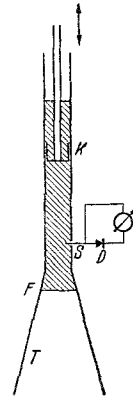


Fig. 6. Rohrwellenlängenmesser, Beschreibung im Text.

d) Messungen mit Rohrwellen ($1,3 < \lambda < 3$ cm).

Die Messungen von $\lambda = 1,3$ bis 3 cm (Funkensender) wurden an einer Rohrwellenlänge durchgeführt. Gemäß S. 337, Gl. (7) waren die Luftwellenlänge λ sowie die Rohrwellenlänge λ_R und die Dämpfungskonstante β_R im Dielektrikum zu bestimmen.

a) *Wellenlängenmessungen.* Den Wellenlängenmesser zeigt Fig. 6. Die Einstrahlung geschah über den Trichter T . Der Kolben K schob das Interferenzfeld einer stehenden Welle vor sich her. Dieses wurde von der Sonde S abgetastet. Sukzessive Maxima oder Minima des Galvanometerausschlags hatten den Abstand $\lambda_R/2$. Aus der so in Luft bestimmten Rohrwellenlänge errechnete sich λ gemäß

$$\lambda = \frac{\lambda_R}{\sqrt{1 + (\lambda_R/\lambda_g)^2}}$$

λ_g = Grenzwellenlänge des Rohres für Luft. Die Messung von λ ließ sich so auf weniger als 0,3% genau durchführen.

Die Messung der Rohrwellenlänge in der Flüssigkeit λ_R geschah nach dem gleichen Prinzip wie in Luft. Die Flüssigkeit ruhte auf dem Glimmerfenster F . Der Kolben K wurde durch die Flüssigkeit hindurchgeschoben. Entsprechende Bohrungen im Kolben ermöglichten das Hindurchtreten der Flüssigkeit.

Bei den Messungen an Rohrwellen kam es darauf an, daß der Rohrquerschnitt nur den Wellentyp mit der längsten Grenzwellenlänge zuließ. Da im verlustbehafteten Dielektrikum der Übergang zur inhomogenen Welle verschmiert ist, d.h. schon bei Annäherung an die Grenzwellenlänge sehr starke Dämpfung vorliegt, war ferner darauf zu achten,

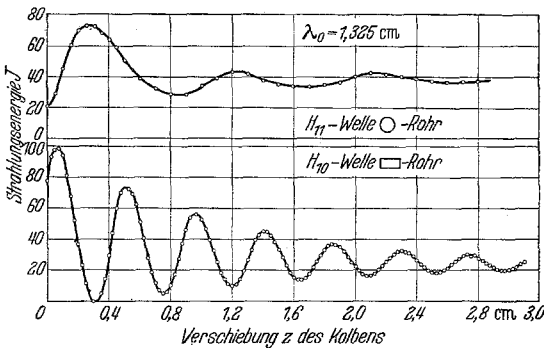


Fig. 7. Zur Wellenlängenmessung an Rohrwellen in α -Bromnaphthalin.

daß die Wellenlänge λ möglichst klein gegen die Grenzwellenlänge λ_g blieb. Im Rechteckrohr (Seitenlängen a, b) gilt:

$$\lambda_{g_{H_{10}}} = 2a \cdot n;$$

$$\lambda_{g_{H_{01}}} = 2b \cdot n;$$

$$\lambda_{g_{E_{11}}} = \frac{2ab}{\sqrt{a^2 + b^2}} \cdot n;$$

n = Brechungsindex. Es ist also, wenn nur $b \leq a/2$, über den Wellen-

längenbereich einer ganzen Oktave nur die H_{10} -Welle möglich. Im runden Rohr (Radius a) liegen die Grenzwellenlängen der beiden längsten Rohrwellen wegen

$$\lambda_{g_{H_{11}}} = 3,41 \cdot a \cdot n; \quad \lambda_{g_{E_{01}}} = 2,61 \cdot a \cdot n$$

wesentlich dichter beieinander, man kommt also der Grenzwellenlänge der H_{11} -Welle schon nahe, wenn man die E_{01} -Welle vermeiden will.

Die Messungen zwischen $\lambda = 2$ und $\lambda = 3$ cm wurden im Rechteckrohr durchgeführt. Für die Messung bei $\lambda = 1,325$ cm mußte ein passendes Rechteckrohr selbst hergestellt werden. Ein Versuch einer Messung im runden Rohr fiel wegen der auf λ_R bezogenen starken Dämpfung unbefriedigend aus; es zeigte sich nur noch eine schwache Welligkeit (Fig. 7. oben). Fig. 7 unten zeigt die Messung im Rechteckrohr. Man erkennt die stark ausgeprägte Welligkeit. Die Abstände d_{xy} der Maxima und Minima $x y$ sind:

$x y$	12	23	34	45	56	67
d_{xy} (cm)	0,448	0,445	0,453	0,450	0,447	
d_{xy} (cm)	0,444	0,443	0,443	0,443	0,445	0,444

Der durchschnittliche Fehler beträgt 0,6%.

β) *Absorptionsmessungen.* Die Messung der Dämpfungskonstanten β_R im Rechteckrohr wurde prinzipiell ebenso wie an der LECHER-Welle durchgeführt. Fig. 8 zeigt die Meßvorrichtung. Die vom Sender kommende Strahlung trat über den Trichter *T* in das Rohr *E* und durch das Fenster *F* in das Meßrohr *M*. Dieses ließ sich wieder über Rohr *E* verschieben, so daß sich die Sonde *S* mitsamt dem Meßrohr an der Flüssigkeit vorbeibewegte und somit den exponentiellen Abfall der Strahlung in der Flüssigkeit abtastete. Die Konstanz der Einstrahlung wurde bei *D'* überprüft. Damit die vom Sender kommende Welle durch Rohr *E*

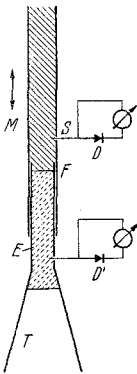


Fig. 8. Absorptionsmeßapparatur (Rohrwellen), Beschreibung im Text.

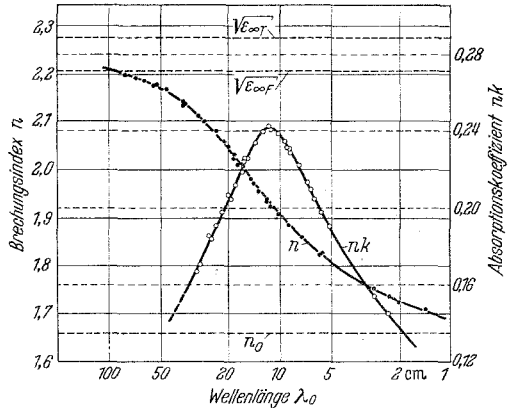


Fig. 9. Brechungsindex n und Absorptionskoeffizient nk von α -Bromnaphthalin.

hindurchtreten konnte, wurde dieses zur Vergrößerung der Grenzwellenlänge mit Trolitul ausgefüllt.

Nachstehend die bei $\lambda = 2,28$ cm durchgeführten Dämpfungsmessungen:

Messung	I	II	III	IV
(cm^{-1})	0,205	0,204 ⁵	0,202	0,204

Der durchschnittliche relative Fehler beträgt 0,5%.

IV. Meßergebnisse und Diskussion.

Als Ergebnis der Messungen zeigt Fig. 9 die experimentell ermittelten Kurven für den Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten nk . Die Messungen umfassen für n den Übergang vom statischen auf den „optischen“ Wert fast vollständig, auch der wesentliche Teil des Absorptionsverlaufes wird erfaßt.

Für $n_0 = \sqrt{\epsilon_0} = 1,658$ wurde der optische Brechungsindex (*Na-D-Linie*) eingezeichnet. Bei $\lambda = 1,3$ cm ist n nur noch um 3% größer als n_0 †.

† Als Parameter n_0 müßte besser eine Brechungsindexbestimmung diesseits aller „optischen“ Eigenfrequenzen des Moleküls im langwelligen Ultrarot zugrunde liegen.

Für die statische Dielektrizitätskonstante wurden 2 Literaturangaben gefunden: Nach FISCHER ist $\sqrt{\epsilon_{\infty F}} = 2,21$ [8]; nach TURNER ist $\sqrt{\epsilon_{\infty T}} = 2,27$ (Landolt-Börnstein).

Der FISCHERSche Wert $\sqrt{\epsilon_{\infty}}$ wird bei $\lambda = 80$ cm schon fast erreicht, ein plötzliches Abbiegen der n -Kurve in die Horizontale ist jedoch hier noch nicht einzusehen.

Da es sich beim α -Bromnaphthalin um eine verhältnismäßig schwach polare Flüssigkeit handelt, bei der die mit „Sprung“ bezeichnete Größe $\epsilon_{\infty} - \epsilon_0 \approx 2,3$ ungefähr 10mal kleiner ist als beim Beispiel des Äthylalkohols (Fig. 1), ($\epsilon_{\infty} - \epsilon_0 \approx 24$), und somit auch die Absorption nur

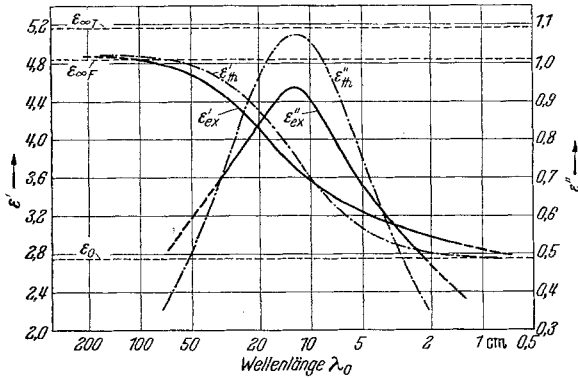


Fig. 10. Experimenteller und theoretischer Verlauf von ϵ' und ϵ'' des α -Bromnaphthalin.

gering ist, war eine verhältnismäßig große Genauigkeit der Messungen erforderlich. Die relativen Abweichungen der Meßpunkte von den Kurven betragen im Mittel $0,8\%$ für n ; 8% für $n\kappa$. (Es ist zu beachten, daß in Fig. 9 die Maßstäbe für n und für $n\kappa$ mit unterdrücktem Nullpunkt eingezeichnet sind.)

Aus den durch die Kurven interpolierten Werten n und $n\kappa$ wurde gemäß

$$\epsilon' = n^2 - (n\kappa)^2; \quad \epsilon'' = 2n(n\kappa)$$

Realteil und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten berechnet (Fig. 10). Zum Vergleich mit der DEBYESchen Theorie wurden unter Zugrundelegung von $\lambda_S = 12$ cm, $\epsilon_{\infty} = 4,9$, $\epsilon_0 = 2,75$ auch die DEBYE-Kurven für ϵ' und ϵ'' eingezeichnet. Man erkennt:

1. Die experimentelle Kurve für ϵ' zeigt einen breiteren Übergang als den theoretisch zu erwartenden;
2. dementsprechend ist die experimentelle Kurve für ϵ'' flacher als erwartet. Der experimentelle Scheitelwert liegt um 14% tiefer als der theoretische.
3. Die experimentellen Kurven zeigen eine Unsymmetrie.

Der Vergleich zeigt, daß eine quantitative Beschreibung des Dispersions- und Absorptionsverlaufes — auch einer als „normal“ angesehenen Flüssigkeit wie α -Bromnaphthalin — unter Zugrundelegung der DEBYE'schen Theorie in ihrer einfachen Form nicht möglich ist.

Nach DEBYE sollte das Maximum von ε'' und für ε' der Wert $\frac{\varepsilon_\infty + \varepsilon_0}{2}$ bei $\omega = 1/\tau$ oder $\lambda = \lambda_S$, d. h., wenn die Wellenlänge gleich der Sprungwellenlänge ist, erreicht werden. Ersteres ist hier für $\lambda = 12,1$ cm, letzteres für $\lambda = 13,7$ cm der Fall. FISCHER erhält auf Grund der Langwellenmessung als Sprungwellenlänge den wesentlich höheren Wert $\lambda_S = 21,3$ cm. Auch hieraus wird deutlich, daß — jedenfalls im Falle des α -Bromnaphthalins — eine Extrapolation von Langwellenmessungen unter Benutzung der DEBYE'schen Theorie nicht statthaft ist.

Entsprechend der Theorie geht die Relaxationszeit τ (oder Sprungwellenlänge λ_S) für eine bestimmte Flüssigkeit in den Beziehungen (1) bis (5) als nur von der Temperatur abhängiger Parameter ein. Löst man also irgendeine dieser Beziehungen nach τ , oder $\lambda_S = 2\pi c\tau$ auf, so müßte sich ein von der Wellenlänge unabhängiger Ausdruck ergeben. Im Falle $F = E$ erhält man so die Sprungwellenlänge zu:

$$\lambda_S = \lambda \frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - \varepsilon_0}. \quad (11)$$

Im Falle $F = E + 4\pi/3 \cdot P$ (CLAUSIUS-MOSSOTTI) folgt:

$$\lambda_S = \lambda \frac{\varepsilon''(\varepsilon_0 + 2)}{(\varepsilon' - \varepsilon_0)(\varepsilon' + 2) + \varepsilon''^2}. \quad (12)$$

Auch im Falle des ONSAGER-Feldes läßt sich eine entsprechende Gleichung streng hinschreiben:

$$\lambda_S = \lambda \frac{\varepsilon'' [2(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) + \varepsilon_0^2]}{(2\varepsilon' - \varepsilon_0)(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) - \varepsilon'\varepsilon_0^2}. \quad (13)$$

Setzt man die experimentell gefundenen Werte ε' und ε'' in obige Beziehungen ein, so ergibt sich — auf Grund ihrer Abweichungen von der Theorie — nicht ein konstanter Wert λ_S , d. h. nicht eine Parallele zur Abszisse, sondern die in Fig. 11 gezeigten Abhängigkeiten $\lambda_S(\lambda)$. Zur Ergänzung wurden noch die aus den Langwellenmessungen von FISCHER sich ergebenden Sprungwellenlängen eingetragen.

Wäre das innere Feld die einzige Ursache für die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment, so würde man, je nachdem, ob sich nach ($F = E$), (CM) oder (O) die beste Annäherung an eine Parallele zur Abszisse ergäbe, Rückschlüsse auf die Gültigkeit des inneren Feldansatzes nach $F = E$, CLAUSIUS-MOSSOTTI oder ONSAGER ziehen können. (Der

Abszissenabstand der jeweiligen Geraden würde dabei gleichgültig sein). Hier zeigen sich starke Abweichungen von einer Geraden! Die Werte λ_S für $\lambda = 1,3$ cm sind um 300 bis 400% kleiner als die für $\lambda = 50$ cm und um etwa 600% kleiner als die aus den FISCHERSchen Langwellenmessungen folgenden Sprungwellenlängen!

Der ganz gleiche Charakter *aller drei* Kurven beweist, daß diese Abweichungen durch das innere Feld nicht zu erklären sind. Ihre Deutung

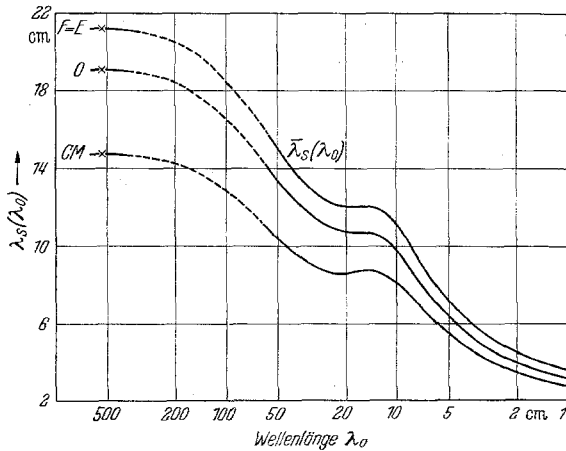


Fig. 11. Die „Sprungwellenlänge“ in Abhängigkeit von λ ($F = E$), CM = CLAUDIUS-MOSSOTTI, O = ONSAGER, \times = FISCHER.

wurde daher unter Zugrundelegung des Ansatzes von PERRIN für mehrere Relaxationszeiten [Gl. (6), S. 333] versucht.

KLAGES [6] geht für den Fall zweier Relaxationszeiten von Gl. (6) aus, und setzt:

$$\frac{\mu_1^2}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\mu_2^2}{1 + j\omega\tau_2} = \frac{\bar{\mu}^2}{1 + j\omega\bar{\tau}}.$$

Die Größen $\bar{\tau}$ und $\bar{\mu}^2$ werden als „wirksame Relaxationszeit“ und Quadrat des „wirksamen elektrischen Moments“ bezeichnet. Er erhält sie als Funktionen von ω :

Für $\bar{\tau}(\omega)$ ergibt sich

$$\bar{\tau}(\omega) = \bar{\tau}_K + \frac{\bar{\tau}_L - \bar{\tau}_K}{1 + \omega^2(\alpha^2\tau_2^2 + \beta^2\tau_1^2)} \quad (14)$$

und für $\bar{\mu}^2(\omega)$,

$$\bar{\mu}^2(\omega) = \bar{\mu}_K^2 + \frac{\bar{\mu}_L^2 - \bar{\mu}_K^2}{1 + \omega^2(\alpha^2\tau_2^2 + \beta^2\tau_1^2)}, \quad (15)$$

wo

$$\alpha^2 = \frac{\mu_1^2}{\mu^2}, \quad \beta^2 = \frac{\mu_2^2}{\mu^2}$$

bedeutet.

Man erkennt die typische Form von DEBYE-Funktionen: sowohl die „wirksame Relaxationszeit“ als auch das Quadrat des „wirksamen elektrischen Momentes“ sinken monoton von einem statischen auf einen „optischen“ Grenzwert ab. Diese Grenzwerte werden bezeichnet mit:

$$\begin{aligned} \text{Langwellenrelaxationszeit} \quad \bar{\tau}_L &= \alpha^2 \tau_1 + \beta^2 \tau_2, \\ \text{Kurzwellenrelaxationszeit} \quad \bar{\tau}_K &= \frac{\tau_1 \tau_2 (\alpha^2 \tau_2 + \beta^2 \tau_1)}{\alpha^2 \tau_2^2 + \beta^2 \tau_1^2}, \\ \text{Langwellenmoment} \quad \bar{\mu}_L^2 &= \mu_1^2 + \mu_2^2 = \mu^2, \\ \text{Kurzwellenmoment} \quad \bar{\mu}_K^2 &= \frac{\mu^2 (\alpha^2 \tau_2 + \beta^2 \tau_1)^2}{\alpha^2 \tau_2^2 + \beta^2 \tau_1^2}. \end{aligned}$$

Gemäß

$$\bar{\epsilon}_\infty = \epsilon_0 + \frac{4\pi}{3} N \frac{\bar{\mu}^2}{3 k T}$$

erkennt man (für den Fall $F = E$) sofort, daß auch die Abhängigkeit der als „wirksame statische Dielektrizitätskonstante“ zu bezeichnenden Größe $\bar{\epsilon}_\infty(\omega)$ von der Frequenz diese Form erhält. Die „Langwellen-Dielektrizitätskonstante“ $\bar{\epsilon}_{\infty L}$ wird gleich der statischen DK, die „Kurzwellen-Dielektrizitätskonstante“ $\bar{\epsilon}_{\infty K}$ bleibt jedoch größer als das Quadrat des optischen Brechungsindex $\epsilon_0 = n_0^2$.

Die in Fig. 11 dargestellte, aus den gemessenen Daten ϵ' und ϵ'' berechnete Abhängigkeit $\bar{\lambda}_S(\lambda)$ kann nun als die aus dem Experiment sich ergebende Abhängigkeit der „wirksamen Sprungwellenlänge“ von der Wellenlänge aufgefaßt werden. Es fällt sofort die Ähnlichkeit dieser experimentellen Kurven mit dem von KLAGES für 2 Relaxationszeiten vorausgesagten Verlauf ins Auge: Man erkennt, daß die Kurven, — entsprechend einer Kurzwellen-Sprungwellenlänge für kurze Wellen gegen einen Grenzwert gehen. Auch für lange Wellen scheint ein Grenzwert vorzuliegen, welcher jedoch nur durch den einen Punkt der FISCHERSchen Langwellen-Sprungwellenlänge bestimmt ist. Berechnet man aus den experimentellen Daten auch die Abhängigkeit $\bar{\epsilon}_\infty(\lambda)$ der „wirksamen statischen Dielektrizitätskonstanten“, so zeigt sich in Fig. 12 der gleiche typische Verlauf wie in Fig. 10. Hier wird aber der obere Grenzwert der Langwellen-Dielektrizitätskonstanten ($= \epsilon_\infty$) innerhalb der Messungen erreicht, der untere Grenzwert, die Kurzwellen-Dielektrizitätskonstante ist mit $\bar{\epsilon}_{\infty K} \approx 4$ größer als $n_0^2 = 2,75$.

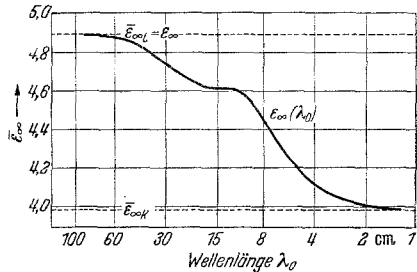


Fig. 12. Die „statische“ Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von λ .

Nach KLAGES sollte die Abhängigkeit $\bar{\lambda}_S(\lambda)$ und $\bar{\varepsilon}_\infty(\lambda)$ die Form einer DEBYE-Kurve, d. h. einen monotonen Übergang vom Langwellen- auf den Kurzwellengrenzwert zeigen. Bei den experimentell gefundenen Kurven (Fig. 11 und 12) zeigt sich jedoch eine Einsattelung. Das Auftreten dieser Einsattelung läßt sich deuten, wenn man nach dem von KLAGES gegebenen Vorbild den Fall dreier Relaxationszeiten behandelt.

Die Beziehung (14) für $\bar{\tau}(\omega)$ kann man ohne Einsetzen von $\bar{\tau}_L$ und $\bar{\tau}_K$ in der Form schreiben:

$$\bar{\tau}(\omega) = \frac{a + b \omega^2}{1 + d \omega^2},$$

wo

$$a = \alpha^2 \tau_1 + \beta^2 \tau_2, \quad b = (\tau_1 \tau_2) (\alpha^2 \tau_2 + \beta^2 \tau_1), \quad \alpha = \alpha^2 \tau_2^2 + \beta^2 \tau_1^2.$$

Es wird $\bar{\tau}_L = a$, für $\omega \rightarrow 0$; $\bar{\tau}_K = b/a$ für $\omega \rightarrow \infty$.

Im Falle dreier Relaxationszeiten erhält man:

$$\bar{\tau}(\omega) = \frac{a + b \omega^2 + c \omega^4}{1 + d \omega^2 + e \omega^4}. \quad (16)$$

Hier ist

$$\begin{aligned} a &= \alpha^2 \tau_1 + \beta^2 \tau_2 + \gamma^2 \tau_3 \\ b &= \alpha^2 \tau_1 (\tau_2^2 + \tau_3^2) + \beta^2 \tau_2 (\tau_1^2 + \tau_3^2) + \gamma^2 \tau_3 (\tau_1^2 + \tau_2^2) \\ c &= \alpha^2 \tau_1 \tau_2^2 \tau_3^2 + \beta^2 \tau_2 \tau_1^2 \tau_3^2 + \gamma^2 \tau_3 \tau_1^2 \tau_2^2 \\ d &= \alpha^2 (\tau_2^2 + \tau_3^2) + \beta^2 (\tau_1^2 + \tau_3^2) + \gamma^2 (\tau_1^2 + \tau_2^2) \\ e &= \alpha^2 \tau_2^2 \tau_3^2 + \beta^2 \tau_1^2 \tau_3^2 + \gamma^2 \tau_1^2 \tau_2^2. \end{aligned}$$

Auch hier ergeben sich Grenzwerte entsprechend einer Langwellen- und einer Kurzwellenrelaxationszeit:

für $\omega \rightarrow 0$; $\bar{\tau}_L = a$, Langwellenrelaxationszeit,

für $\omega \rightarrow \infty$; $\bar{\tau}_K = \frac{c}{e}$, Kurzwellenrelaxationszeit.

Die gleiche Form erhält man auch für die Abhängigkeiten $\bar{\mu}^2(\omega)$ und $\bar{\varepsilon}_\infty(\omega)$.

Es ist nun die Frage zu stellen, ob nach den obigen Beziehungen das Vorhandensein von Einsattelungen — entsprechend dem experimentellen Kurvenverlauf — möglich ist. Wir fragen also nach horizontalen Tangenten in (16). Nach Differentiation erhält man als Extremalbedingung eine quadratische Gleichung für ω^2 . Ihre Lösung ist:

$$\omega^2 = \frac{1}{2(c d - b e)} \left[(c - a e) \pm \sqrt{(c - a e)^2 - 4 \frac{(c d - b e)(b - a d)}{D}} \right].$$

Je nach der Größe der Diskriminanten D erhalten wir:

1. eine Einsattelung mit Zwischenmaximum und Zwischenminimum für den Fall $D > 0$;
2. eine Stufe mit horizontaler Tangente für den Fall $D = 0$;
3. für den Fall $D < 0$ wird man nur noch einen gewellten Übergang zu erwarten haben.

Die experimentellen Kurven zeigen eine ausgeprägte Stufe, d. h. den für drei und nur für 3 Relaxationszeiten charakteristischen Verlauf. Die dielektrische Relaxation des α -Bromnaphthalinmoleküls kann somit — im Sinne der Beziehung von PERRIN [6] und ihrer Anwendung durch KLAGES auf die DEBYESchen Formeln — durch 3 Relaxationszeiten beschrieben werden.

In der Gleichung

$$\frac{\mu_1^2}{1 + j\omega\tau_1} + \frac{\mu_2^2}{1 + j\omega\tau_2} + \frac{\mu_3^2}{1 + j\omega\tau_3} = \frac{\bar{\mu}^2}{1 + j\omega\bar{\tau}}$$

sollten die Größen μ_i die Komponenten des elektrischen Momentes in Richtung der 3 Hauptachsen eines Ellipsoidmoleküls sein. Es ergeben sich folgende 3 Möglichkeiten:

1. Liegt das Moment in Richtung einer der Hauptachsen, so müßte — wie beim Kugelmolekül — die dielektrische Relaxation durch *eine* Relaxationszeit beschrieben werden.
2. Liegt das Moment in einer von 2 Hauptachsen aufgespannten Ebene, so ist eine Zerlegung in 2 Momentkomponenten möglich, es folgt die Beschreibung durch 2 Relaxationszeiten.
3. Liegt das Moment schräg zu allen 3 Hauptachsen, so kommen alle 3 Relaxationszeiten zur Geltung.

Beim α -Bromnaphthalin liegt das elektrische Moment in der von den beiden Benzolringen aufgespannten Ebene.



Bei Annäherung dieses Moleküls durch ein Ellipsoid wird eine der Hauptachsen senkrecht auf dieser Ebene stehen. Das würde bedeuten, daß auf α -Bromnaphthalin der Fall zweier Relaxationszeiten anzuwenden sei.

Wir erkennen, daß zwar die Anwendung des PERRINSchen Ansatzes (6) zu einer vernünftigen Deutung der experimentellen Ergebnisse führt — die experimentell gefundenen Abhängigkeiten $\bar{\lambda}_S(\lambda)$ und $\bar{\epsilon}_\infty(\lambda)$ haben eine von der Theorie vorausgesagte Form —, daß jedoch bezüglich der Anzahl der Relaxationszeiten Diskrepanzen auftreten.

Zur Klärung dieser Diskrepanzen wäre es von großem Interesse, die hier durchgeführten Untersuchungen an einer Flüssigkeit vorzunehmen,

für deren Moleküle die Momentrichtung mit einer der 3 Hauptachsenrichtungen zusammenfällt (z. B. Brombenzol), deren Verhalten nach PERRIN durch nur eine Relaxationszeit beschrieben würde. — Entsprechend den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit könnte man hingegen annehmen, daß für eine solche Flüssigkeit in den Abhängigkeiten $\bar{\lambda}_S(\lambda)$ und $\bar{\epsilon}_\infty(\lambda)$ lediglich die Stufe wegfällt wird, daß also zur Beschreibung der Relaxation ihrer Moleküle 2 Relaxationszeiten erforderlich sind.

Dem PERRINSchen Ansatz liegen die Voraussetzungen zugrunde, daß die Moleküle Ellipsoide sind, welche sich in einem Kontinuum der Zähigkeit η zu drehen suchen. Tatsächlich zeigen sich bei Flüssigkeiten wie α -Bromnaphthalin und Brombenzol folgende Abweichungen von dieser Voraussetzung:

1. Die Moleküle sind fast zweidimensional (Plättchen).
2. Sie liegen nicht in einem Kontinuum der Zähigkeit η , sondern gepackt zwischen gleichgearteten Nachbarn.

Diesen Verhältnissen könnte man durch den Ansatz einer anisotropen Zähigkeit besser gerecht werden. Es würde dann jeder Drehung des Moleküls, welche mit einer Richtungsänderung irgendeiner Momentkomponente verbunden ist, eine Relaxationszeit entsprechen. Eine solche Überlegung führt auf 2 Relaxationszeiten für Brombenzol und auf 3 Relaxationszeiten für α -Bromnaphthalin.

Eine besonders weitgehende Annäherung an die Form eines Rotationsellipsoids mit dem Moment in Richtung der Achse dürfte z. B. beim Molekül des Chloroforms (HCCl_3) vorliegen, eine gute Annäherung durch die einfache DEBYEsche Theorie mit *einer* Relaxationszeit wäre hier wahrscheinlicher und könnte geprüft werden. Man stößt dann jedoch (wie auch schon beim Brombenzol) auf die Schwierigkeit, daß wegen des kleineren Molekülvolumens sich das Gebiet der anomalen Dispersion zu immer kürzeren Wellenlängen hin verschiebt und sich vorerst einer vollständigen Durchmessung entzieht. Die vorliegende Arbeit zeigt aber, daß zu einer befriedigenden Untersuchung der dielektrischen Relaxation einer polaren Flüssigkeit die Messung ihres vollständigen Dispersions- und Absorptionsverlaufes notwendig ist.

Herrn Prof. Dr. M. CZERNY danke ich für das Entgegenkommen, welches er mir in jeder Hinsicht bei der Durchführung der Arbeit zukommen ließ. Herrn Privatdozent Dr. R. HONERJÄGER, der diese Arbeit anregte, bin ich für sein stetes Interesse und seine rege Anteilnahme zu Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. E. FISCHER, Hechingen, für wertvolle Diskussionen, Herrn Dr. H. ANDERS für die bei den Messungen mit dem Funkensender geleistete Hilfe, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die leihweise Überlassung einiger Instrumente.

Literatur.

- [1] DEBYE, P.: Polare Molekeln. 1929. — [2] ONSAGER, L.: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 (1936). — [3] COLE, R. H.: J. chem. Phys. **6**, 385 (1938). — [4] MECKE, R., A. REUTER u. P. SCHUPP: Z. Naturforschg. **4a**, 182 (1949). — [5] PERLIN, F.: J. de Phys. **5**, 497 (1934). — [6] KLAGES, G.: Phys. Z. **43**, 151 (1942). — [7] FISCHER, E.: Z. Naturforschg. **4a**, 707 (1949). — [8] FISCHER, E.: Z. Physik **127**, 49 (1949). — [9] FISCHER, E.: Ann. Phys. **6**, 117 (1949). — [10] FISCHER, E., u. G. KLAGES: Phys. Z. **40**, 721 (1939). — [11] ANDERS, H.: Z. Physik **129**, 45 (1951). — [12] HONERJÄGER, R., u. W. MECKBACH: Z. Physik **127**, 357 (1950). — [13] DRUDE, P.: Abh. kgl. Sächs. Ges. Wiss. **40**, 1 (1897). — [14] BÄZ, G.: Phys. Z. **40**, 394 (1939). — [15] ARDENNE, v., GROOS u. OTTERBEIN: Phys. Z. **37**, 533 (1936). — [16] SLEVOGT, K. E.: Ann. Phys. **36**, 141 (1939). — [17] DRUDE, P.: Wiedeman Ann. **61**, 466 (1897). — [18] KEBBEL, W.: Z. Hochfrequenztechn. **53**, 81 (1939).

Frankfurt a.M., Physikalisches Institut der Universität.