Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 16 (1943)
Heft: V

Artikel: Formdoppelbrechung
Autor: Frey-Wyssling, A
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111412

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Formdoppelbrechung

von **A. Frey-Wyssling.**

(12. VI. 1943.)

WIENER hat nachgewiesen, dass die Dielektrizitätskonstante von Mischkörpern aus *isotropen* Bestandteilen nach Richtungen verschieden ist, wenn der eine Mischbestandteil aus geordneten anisodiametrischen Partikeln besteht. Falls die Abmessungen der Teilchen verglichen mit den Wellenlängen des Lichtes klein sind, ergibt sich hieraus optische Anisotropie. WIENER hat Formeln für die Berechnung der Doppelbrechung der beiden Sonderfälle paralleler Kreiszylinder (Stäbchenmischkörper) und paralleler Lamellen (Schichtenmischkörper) angegeben, und die Erscheinung als Stäbchen- bzw. Schichtendoppelbrechung bezeichnet. Bezogen auf die Orientierungsachse des Mischkörpers ist die Stäbchendoppelbrechung stets positiv, die Schichtendoppelbrechung dagegen negativ. Man kann deshalb bei Kolloiden aus dem Vorzeichen dieser Doppelbrechung auf die *Form* der unsichtbaren Partikel schliessen. Es ist daher von mir vorgeschlagen worden, diese Erscheinungen zusammenfassend als *Formdoppelbrechung* zu benennen (FREY 1924), und diese Bezeichnung hat im Schrifttum allgemeine Anwendung gefunden.

Die Mischkörpertheorie von WIENER macht die Voraussetzung, dass die Durchmesser der Stäbchen oder Lamellen klein seien verglichen mit den Wellenlängen des Lichtes. Damit ist die Erscheinung der Formdoppelbrechung auf das submikroskopische Gebiet beschränkt; trotzdem kann man auch bei Paketen von Lamellen mit mikroskopischen Dicken eine der Formdoppelbrechung verwandte Erscheinung beobachten (SCHMIDT 1934, WÄLCHLI 1941). Nach unten hat WIENER die Grösse der Teilchendurchmesser nicht begrenzt, indem er im Extremfalle sogar Körper aus einem einzigen chemischen Elemente als „Mischkörper" auffasst, denn er „bestehe aus Atomen, die durch Zwischenräume voneinander getrennt seien" (WIENER 1912, S. 517). Es ist daher wiederholt diskutiert worden, ob in Lösungen von hochmolekularen Fadenmolekülen eine Formdoppelbrechung im Sinne WIENERS zu erwarten sei (z. B. SCHMIDT 1938). Diese Frage kann heute an Hand der theoretischen Unter-

suchung der Strömungsdoppelbrechung von Flüssigkeiten durch SADRON (1937) entschieden werden.

Es sollen daher die Beziehungen, wie sie für submikroskopische Mischkörper (Partikel in Form von Micellarsträngen, Molekülbündeln oder Molekülpaketen) und amikroskopische Mischkörper (Partikel in Form von einzelnen Molekülen) gelten, klargelegt und miteinander verglichen werden.

1. Mischkörper mit submikroskopischen Bauelementen.

a) *Isotrope Stäbe oder Schichten.*

Für die Doppelbrechung des Stäbchen- und des Schichtenmischkörpers hat WIENER (1912) folgende Formeln abgeleitet:

$$\text{Stäbchen:}\quad n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 = \frac{\delta_1 \delta_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{(\delta_1 + 1)\, n_2^2 + \delta_2 n_1^2} \tag{1a}$$

$$\text{Schichten:}\quad n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 = \frac{\delta_1 \delta_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{\delta_1 n_2^2 + \delta_2 n_1^2} \tag{1b}$$

Hierin bedeuten n_1 den Brechungsindex der Stäbe oder Schichten, n_2 der Brechungsindex des Zwischenmediums, $n_{\parallel}$ und $n_{\perp}$ die Brechungsindices des Mischkörpers parallel und senkrecht zur Orientierungsachse. δ_1 und δ_2 sind die relativen Volumina der beiden Mischbestandteile ($\delta_1 + \delta_2 = 1$). Für die Anwendung dieser Formeln ist es von besonderem Vorteile, dass die Kenntnis der absoluten Dicke der Stäbchen oder Schichten nicht notwendig ist; man braucht nur ihr relatives Volumen zu kennen.

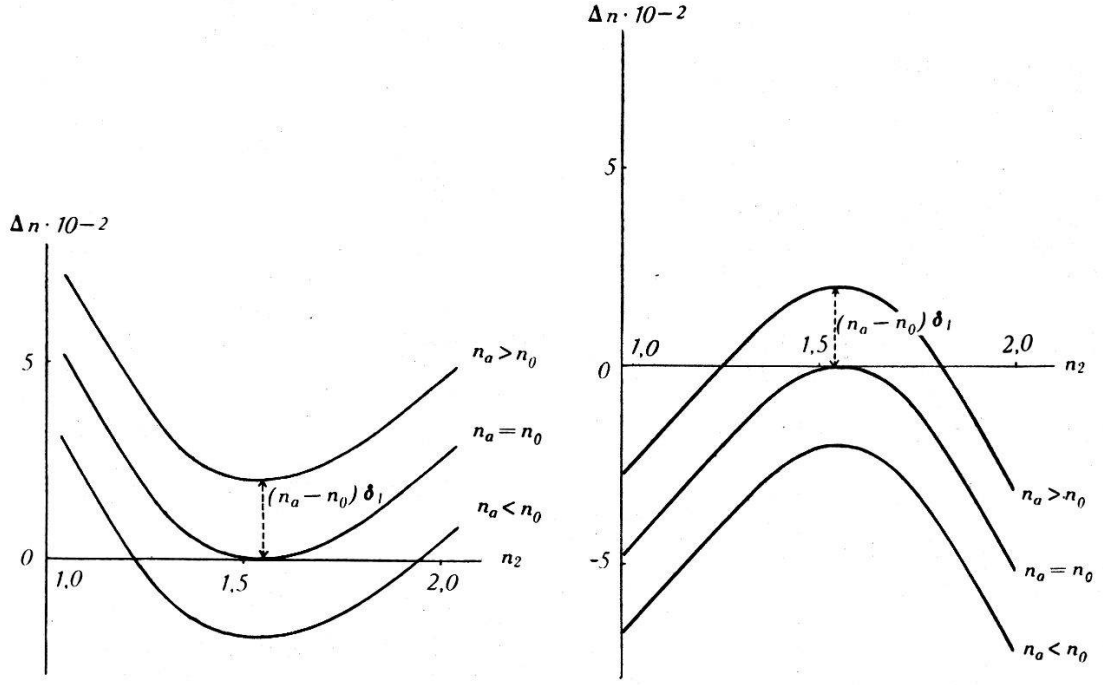
Bei der Untersuchung auf Formdoppelbrechung verändert man den Brechungsindex n_2 durch Variation des Imbibitionsmittels. Die Doppelbrechung nimmt dann mit steigendem n_2 ab, wird bei $n_1 = n_2$ Null und steigt dann wieder an. Trägt man n_2 als x in einem Koordinatensystem auf, wird die Abhängigkeit der Formdoppelbrechung durch eine Hyperbel beschrieben, die die x-Achse bei $n_1 = n_2$ tangiert (FREY-WYSSLING 1940).

b) *Zusammenwirkung von Form- und Eigendoppelbrechung.*

Die Theorie von WIENER setzt voraus, dass beide Mischbestandteile isotrop seien. Dies ist jedoch ein seltener Spezialfall; denn im allgemeinen sind submikroskopische Stäbchen oder Schichten aus Faden- oder Blättchenmolekülen aufgebaut, die sich optisch anisotrop verhalten. Die unsichtbaren Stäbchen oder Schichten besitzen daher eine *Eigendoppelbrechung*. AMBRONN

(1917, 1919) hat den Zusammenhang zwischen Stäbchen- und Eigendoppelbrechung aufgeklärt. Die Eigendoppelbrechung ist bei den Imbibitionsversuchen konstant. Die *Gesamtdoppelbrechung* des Mischkörpers setzt sich daher additiv aus Eigendoppelbrechung E + Formdoppelbrechung F zusammen.

Die Eigendoppelbrechung ist bei den bisher untersuchten Stäbchen- oder Schichtenmischkörpern als optisch einachsig befunden worden, wobei die optische Achse mit der Orientierungsachse des Mischkörpers zusammenfällt. E kann daher ausgedrückt werden durch $n_a - n_0$, wo n_a den ausserordentlichen und n_0 den ordentlichen Brechungsindex des Mischbestandteiles 1 bedeuten.



1a Fig. 1. 1b

Doppelbrechungskurven nach WIENER. Abhängigkeit der Doppelbrechung Δn bei fehlender ($n_a = n_0$), positiver ($n_a > n_0$) und negativer ($n_a < n_0$) Eigendoppelbrechung $n_a - n_0$. $n_1 = 1{,}54$, $\delta_1 = 0{,}3$.

1a) Stäbchenmischkörper. 1b) Schichtenmischkörper.

In den Formeln von WIENER ist dann der Brechungsindex n_1 des Bestandteiles 1 keine Konstante, sondern er variiert zwischen n_a und n_0 je nach der Richtung, in welcher der Mischkörper vom linear polarisierten Lichte durchsetzt wird. MÖHRING (1926) hat indessen bewiesen, dass die Formeln von WIENER bei der Messgenauigkeit der Gangunterschiede, die bei biologischen Mischkörpern erreicht wird, gleichwohl anwendbar sind, wenn man für n_1 einen mittleren Brechungsindex $\frac{1}{2}(n_a + n_0)$ einsetzt.

Die Eigendoppelbrechung kann positiv oder negativ ausfallen; als seltener Sonderfall kann sie fehlen. Kombiniert mit positiver (Stäbchendoppelbrechung) und negativer (Schichtendoppelbrechung) Formdoppelbrechung ergeben sich daher sechs verschiedene Möglichkeiten des Verlaufes der Gesamtdoppelbrechung Δn bei Imbibitionsversuchen mit AMBRONN'schen Mischkörpern (FREY 1924, AMBRONN und FREY 1926), die in Fig. 1 dargestellt sind. Besonders interessant sind die Fälle, wo die Eigendoppelbrechung das umgekehrte Vorzeichen der Formdoppelbrechung besitzt, weil dann die Gesamtdoppelbrechung in Funktion von n_2 des veränderlichen Mischbestandteiles zweimal Null wird, so dass der Mischkörper isotrop oder, falls die Imbibitionsflüssigkeiten nicht die gleiche Dispersion wie der Mischbestandteil 1 aufweisen, in anomalen Interferenzfarben erscheint.

Folgende Mischkörper sind bisher optisch genauer untersucht worden (FREY-WYSSLING 1938, 1939):

Stäbchenmischkörper:

E positiv: Zellulosefasern, Seidenfibroin, gegerbte Sehnen, Nervenachsen

E = Null: Tonerdefasern, Kieselgur, Asche verkieselter Zellwände

E negativ: Chitin, Nitrozellulose

Schichtenmischkörper:

E = Null: entwachste Kutinschichten

E positiv: Nervenscheiden, Sehstäbchen des Auges, rote Blutkörperchen, Chloroplasten, wachshaltige Kutinschichten.

2. Mischkörper mit amikroskopischen Bauelementen.

Denkt man sich die submikroskopischen Stäbchen oder Schichten immer dünner, bis sie nur noch den Durchmesser einer einzigen Moleküldicke besitzen, so kann man die Formeln von WIENER nicht mehr anwenden, da man ja einzelnen Molekülen keinen Brechungsindex zuordnen kann. Anstelle des Brechungsvermögens tritt die optische Polarisierbarkeit. Da WIENER vermutete, die von ihm aufgefundenen Gesetzmässigkeiten lassen sich durch das ganze submikroskopische Gebiet bis hinunter zu molekularen Dispersionen verfolgen, soll diese Möglichkeit näher untersucht werden.

Hiefür steht eine Formel von SADRON (1937) zur Verfügung, die für rotationssymmetrische Moleküle gilt:

$$\Delta n \cdot \frac{n_m}{(n_m^2+2)^2} = \frac{2\pi}{3}\left[\int(\alpha_a \cos^2\Theta + \alpha_0 \sin^2\Theta)\, dN - \int(\alpha_a \sin^2\Theta + \alpha_0 \cos^2\Theta)\, dN\right] + \frac{2\pi}{3}\cdot\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\left[\int(\varepsilon_a \alpha_a \cos^2\Theta + \varepsilon_0 \alpha_0 \sin^2\Theta)\, dN - \int(\varepsilon_a \alpha_a \sin^2\Theta + \varepsilon_0 \alpha_0 \cos^2\Theta)\, dN\right].$$

Hiebei bedeuten:

Δn = die gesuchte Gesamtdoppelbrechung des Mischkörpers.
n_m = der Brechungsindex des Mischkörpers bei idealer Unordnung der Mischbestandteile (statistische Isotropie).
n_2 = der Brechungsindex des Lösungs- oder Imbibitionsmittels.
α_a, α_0 = die ausserordentliche und ordentliche optische Polarisierbarkeit der rotationsellipsoidischen Moleküle.
$\varepsilon_a, \varepsilon_0$ = die Formfaktoren der Moleküle in Richtung der Rotationsachse und senkrecht dazu.
Θ = der variable Richtungswinkel zwischen der Rotationsachse der Ellipsoide und der festen Richtung, auf die die Doppelbrechung bezogen wird.
dN = die Anzahl Moleküle mit dem Richtungswinkel Θ in der Volumeneinheit.

Die Formel ist von SADRON für die Berechnung der Strömungsdoppelbrechung von makromolekularen Lösungen abgeleitet worden. Beim Strömungsvorgange ergibt sich eine komplizierte Verteilungsfunktion von Θ, die durch das Widerspiel von Strömungsgefälle und BROWN'scher Bewegung gegeben ist. Bei der Auflösung der obigen Integrale zur Berechnung der Strömungsdoppelbrechung müssen daher der Geschwindigkeitsgradient, die Rotationsdiffusionskonstante und das Achsenverhältnis der ellipsoidischen Moleküle eingeführt werden. Wenn wir uns jedoch wie bei den WIENERschen Mischkörpern anstelle der Stäbchen parallelisierte endlose Fadenmoleküle und anstelle der Schichten parallelisierte endlos ausgebreitete Blättchenmoleküle vorstellen, deren Richtung unveränderlich ist, so vereinfacht sich die allgemeine Formel von SADRON beträchtlich. Der Winkel Θ ist konstant gleich 0^0, so dass alle Glieder mit $\sin\Theta$ in Wegfall kommen. Berücksichtigt man ferner, dass für die Formfaktoren von Rotationsellipsoiden die Beziehung gilt $\varepsilon_a = -\frac{1}{2}\varepsilon_0 = -\frac{1}{2}e$, so dass man also den ausserordentlichen und den ordentlichen Formfaktor durch die eine

Grösse e ersetzen kann, ergibt sich (vgl. PETERLIN und STUART 1943):

$$\Delta n = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{(n_m^2+2)^2}{n_m} \cdot N \left[\underbrace{(\alpha_a - \alpha_0)}_{E} - \underbrace{\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \cdot e\,(2\alpha_a + \alpha_0)}_{F} \right]. \qquad (2)$$

Die Gesamtdoppelbrechung Δn eines Mischkörpers, dessen Mischbestandteil 1 nicht aus submikroskopischen, sondern aus amikroskopischen Bauelementen (individualisierten Makromolekülen) besteht, ist somit nach (2) von den Hauptpolarisierbarkeiten α_a und α_0 der Moleküle abhängig. Der Ausdruck von SADRON besteht aus zwei Termen. Der erste lautet $\alpha_a - \alpha_0$. Er ist ausschliesslich von den optischen Eigenschaften der Makromoleküle abhängig und stellt daher die optische Eigenanisotropie der Moleküle dar. Er kann mit der Eigendoppelbrechung $n_a - n_0$ bei den AMBRONN'schen schen Mischkörpern verglichen werden. Der zweite Term enthält dagegen den Formfaktor e. Er ist also von der speziellen Form der Makromoleküle abhängig und stellt deshalb einen Ausdruck für die Formanisotropie vor.

Die Gesamtdoppelbrechung eines Mischkörpers mit amikroskopischen Bauelementen setzt sich daher, wie bei Mischkörpern mit submikroskopischen Bauelementen, aus einer vom Mischbestandteile 1 abhängigen *Eigenanisotropie* E und einer sowohl vom Mischbestandteile 2 (n_2) als auch vom Mischbestandteile 1 (α_a und α_0) abhängigen *Formanisotropie* F zusammen. Die Abhängigkeit der Gesamtdoppelbrechung Δn von n_2 ist aber anderer Art als nach der Formel von WIENER, wie aus folgender Gegenüberstellung hervorgeht.

3. Vergleich der beiden Doppelbrechungsformeln (1) und (2).

Um die Formel (2) mit den WIENER-Formeln (1) vergleichen zu können, muss zuerst ein Ausdruck aufgestellt werden, der nicht nur die Formanisotropie, sondern auch die Eigenanisotropie eines AMBRONN'schen Mischkörpers enthält.

Da bei der Imbibition von Mischkörpern meist Quellungserscheinungen auftreten, ist die Eigendoppelbrechung eine Funktion des Quellungsgrades. Wenn man unter dem Quellungsgrad q das Verhältnis des gequollenen Mischkörpers zu dem des ungequollenen Mischkörpers versteht, so beträgt die Eigendoppelbrechung nach KRATKY und PLATZEK (1938)

$$E = (n_a - n_0)/q\,.$$

Zwischen dem Quellungsgrade q und dem relativen Volumen δ_1 der aufgequollenen Kolloidsubstanz besteht die Beziehung

$$q = 1/\delta_1,$$

denn δ_1 ist das Verhältnis des Volumens der ungequollenen Substanz 1 zum Volumen des imbibierten Mischkörpers.

Die Formel $\Delta n = E + F$ geht daher unter Berücksichtigung, dass $n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 = (n_{\parallel} - n_{\perp})\,(n_{\parallel} + n_{\perp})$ und $n_{\parallel} + n_{\perp} \cong 2\,n_m$, in folgende Ausdrücke über:

$$\text{Stäbchen:}\quad \Delta n = \delta_1 \left[(n_a - n_0) + \frac{1}{2\,n_m} \cdot \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{\left(\frac{1+\delta_1}{1-\delta_1}\right) n_2^2 + n_1^2} \right] \tag{3a}$$

$$\text{Schichten:}\quad \Delta n = \delta_1 \left[(n_a - n_0) - \frac{1}{2\,n_m} \cdot \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{\left(\frac{\delta_1}{1-\delta_1}\right) n_2^2 + n_1^2} \right] \tag{3b}$$

Bei der Formel von Sadron kann das relative Volumen δ_1 ebenfalls eingeführt werden, wenn man Zähler und Nenner mit dem Volumen v eines einzelnen Makromoleküles multipliziert. Da N die Anzahl Moleküle pro Volumeneinheit ist, erhält man

$$v \cdot N = \delta_1 .$$

Unter Berücksichtigung, dass der Formfaktor e für stäbchenförmige Rotationsellipsoide ½ und für abgeplattete scheibenförmige Rotationsellipsoide -1 beträgt (Sadron 1937; Peterlin und Stuart 1943), erhält man für

$$\text{Fadenmoleküle:}\quad \Delta n = \frac{2\,\pi}{3\,v} \cdot \frac{(n_m^2 + 2)^2}{n_m} \cdot \delta_1 \left[(\alpha_a - \alpha_0) - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} (\alpha_a + \tfrac{1}{2}\,\alpha_0) \right] \tag{4a}$$

$$\text{Blättchenmoleküle:}\quad \Delta n = \frac{2\,\pi}{3\,v} \cdot \frac{(n_m^2 + 2)^2}{n_m} \cdot \delta_1 \left[(\alpha_a - \alpha_0) + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} (2\,\alpha_a + \alpha_0) \right] \tag{4b}$$

Man erkennt hieraus, dass die Formdoppelbrechung von Fadenmolekülen prinzipiell *negativ* ist, da der Term für F negativ ausfällt, während die Theorie von Wiener für Stäbchen gerade umgekehrt positive Formdoppelbrechung ergibt. Für Mischkörper aus Blättchenmolekülen liefert (4b) dagegen *positive* Formdoppelbrechung, während diese beim Schichtenmischkörper (3b) negativ

ist! Obwohl also die Voraussage, dass Moleküle ebenso wie anisodiametrische Kolloidteilchen einen Formdoppelbrechungseffekt erzeugen, richtig ist, zeigt die Theorie, dass sich das Vorzeichen dieses Effektes umkehrt, wenn man von den submikroskopischen zu amikroskopischen Dimensionen übergeht!

Auch für die Zusammenwirkung von Eigendoppelbrechung und Formdoppelbrechung fallen die Verhältnisse ganz anders aus als für AMBRONN'sche Mischkörper. Wenn man die Abhängigkeit der Gesamtdoppelbrechung Δn von n_2 aufzeichnen will, so stösst man auf die Schwierigkeit, dass n_m selbst eine Funktion von n_2 ist. Bei der Strömungsdoppelbrechung ist die Konzentration der Sole so gering, dass SADRON $n_m = n_2$ also gleich dem Brechungsindex des Lösungsmittels setzt. Im anderen Extremfalle eines nur wenige Prozente Quellungsmittel enthaltenden Geles mit parallelisierten Fadenmolekülen darf man $n_m \sim n_1$ setzen, das heisst, der Faktor $(n_m^2 + 2)^2 / n_m$ ist in erster Näherung konstant. Die Zusammenwirkung von Form- und Eigendoppelbrechung ergibt sich dann aus Fig. 2.

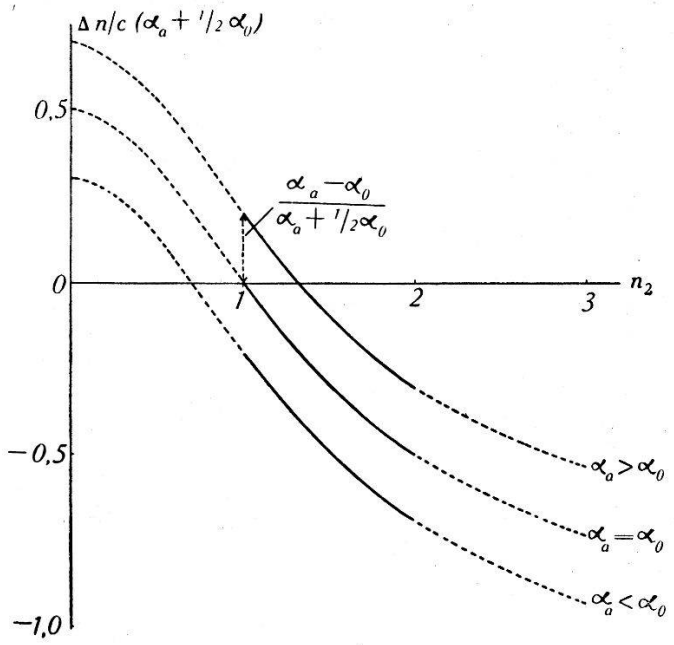
Setzt man das konstante Produkt $\frac{2\pi}{3v} \cdot \frac{(n^2{}_m+2)^2}{n_m} \cdot \delta_1 = \mathrm{C}$, und trägt $n/\mathrm{C} \cdot (\alpha_a + \frac{1}{2}\alpha_0)$ in Funktion von n_2 auf, erhält man die Kurven von Fig. 2a. Bei fehlender Eigenanisotropie ($\alpha_a = \alpha_0$) nimmt die Doppelbrechung von $+\frac{1}{2}$ auf -1 ab, wenn man n_2 von 0 bis ∞ wachsen lässt. Bei $n_2 = 1$ wechselt die Kurve als annähernde Gerade vom positiven ins negative Gebiet hinüber. Im Gebiete von $n_2 = 1$ bis $n_2 = 2$, das für die üblichen Imbibitionsmittel allein in Frage kommt, ist die Doppelbrechung *negativ*.

Besitzen die Moleküle eine Eigenanisotropie, wie dies in der Regel der Fall ist, so verschiebt sich die Kurve nach oben oder nach unten, je nachdem ob $\alpha_a - \alpha_0$ grösser oder kleiner als Null ist. Im ersten Falle kann man von positiver, im zweiten dagegen von negativer Eigenanisotropie sprechen. Nur wenn positive Eigenanisotropie vorliegt, kann eine positive Gesamtdoppelbrechung auftreten, die mit zunehmendem n_2 Null und schliesslich negativ wird. Ein Minimum wie bei den WIENER-Kurven tritt nicht auf!

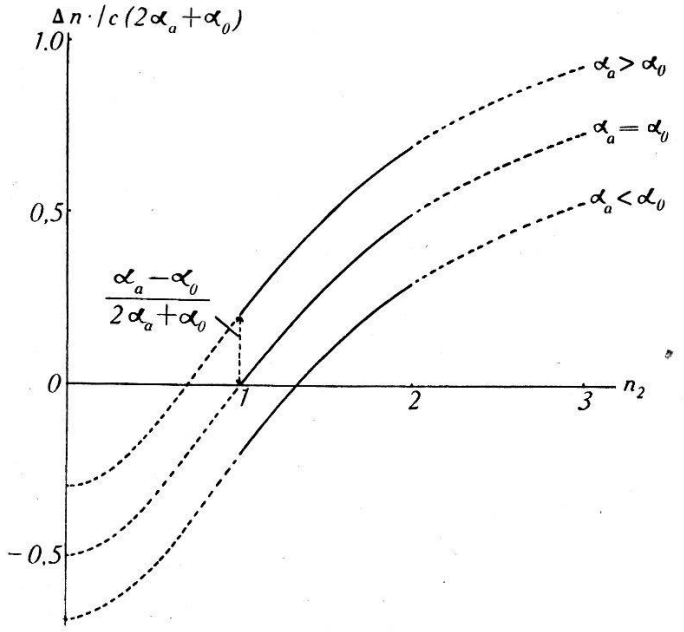
Wichtig ist der Schnittpunkt der Doppelbrechungskurve mit der n_2-Achse, denn dort gilt

$$\alpha_a - \alpha_0 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} (\alpha_a + \tfrac{1}{2}\alpha_0) , \tag{5}$$

woraus das Verhältnis α_a/α_0 der unbekannten Polarisierbarkeiten von Fadenmolekülen berechnet werden kann (vgl. Tab. 2).



2a) Fadenmischkörper.



2b) Blättchenmischkörper.

Fig. 2.

Doppelbrechungskurven nach SADRON. Abhängigkeit der Doppelbrechung Δn vom Brechungsindex des Imbibitionsmittels n_2 bei fehlender ($\alpha_a = \alpha_0$), positiver ($\alpha_a > \alpha_0$) und negativer ($\alpha_a < \alpha_0$) Eigenanisotropie der Moleküle.

$n_m =$ konstant. $\qquad C = \frac{2\pi}{3v} \cdot \frac{(n^2{}_m + 2)^2}{n_m} \cdot \delta_1 \,.$

Für Blättchenmoleküle ergeben sich inbezug auf die n_2-Achse spiegelbildliche Kurven (Fig. 2b). Dies gilt, solange man die Doppelbrechung auf die Rotationsachse der Scheibenmoleküle bezieht. Bei Orientierungsversuchen stellt sich die kurze Scheibenachse jedoch senkrecht zur Orientierungsrichtung ein, so dass sich — bezogen auf die Orientierungsrichtung — das Vorzeichen der Doppelbrechung umkehrt. Der Verlauf der Doppelbrechungskurve ist dann der gleiche wie bei Fadenmolekülen, so dass man auf diesem Wege nicht entscheiden kann, ob stäbige oder blättchenartige Moleküle vorliegen.

Etwas komplizierter sind die Verhältnisse, wenn der Mischkörper arm an Bestandteil 1 ist (Sole, stark gequollene Gele). Dann liegt der von Sadron in Betracht gezogene Fall vor, dass $n_m \cong n_2$ ist. Die Ausdrücke E und F lauten dann für den Fadenmischkörper

$$E = (\alpha_a - \alpha_0)\,(n_2^3 + 4\,n_2 + 4/n_2)$$
$$F = -(\alpha_a + \tfrac{1}{2}\,\alpha_0)\,(n_2^3 + n_2 - 2/n_2)$$

Für die graphische Darstellung wählen wir:

$$E' = \frac{\alpha_a - \alpha_0}{\alpha_a + \tfrac{1}{2}\,\alpha_0}\,(n_2^3 + 4\,n_2 + 4/n_2)$$
$$F' = \qquad -(n_2^3 + n_2 - 2/n_2)$$

Die Eigendoppelbrechung ist daher nicht mehr konstant, sondern eine Funktion von n_2. Während nach der Formel von Wiener und auch nach Gl. 4 die Eigendoppelbrechung durch eine zur n_2-Achse parallele Gerade dargestellt wird, liegt hier eine kräftig gekrümmte Minimumkurve vor.

Auch die Formdoppelbrechungskurve hat einen anderen Verlauf als in Fig. 2. Aber es ist wiederum so, dass sie für $n_2 = 1$ als ungefähre Gerade vom positiven ins negative Gebiet hinüberwechselt. Fig. 3a und b zeigt die resultierenden Gesamtdoppelbrechungskurven bei positiver Eigenanisotropie der Fadenmoleküle. Für das praktisch in Betracht kommende Gebiet $n_2 = 1$—2 ergibt sich prinzipiell der gleiche Verlauf wie in Fig. 2. Da die beiden Kurvenscharen von Fig. 2 und Fig. 3 die beiden Extremfälle für $n_m = n_1$ und $n_m = n_2$ darstellen, müssen alle experimentell zu erwartenden Doppelbrechungskurven zwischen diesen prinzipiell gleich verlaufenden Sonderfällen drin liegen. Man kommt daher zum Schlusse, dass für Fadenmischkörper immer eine negative Formdoppelbrechung zu erwarten ist, die nur im Falle von positiver Eigenanisotropie über Null ins positive Gebiet hinauf kompensiert

werden kann. Für Mischkörper aus Blättchenmolekülen mit negativer Eigenanisotropie gelten die entsprechenden Verhältnisse mit umgekehrten Vorzeichen (Fig. 3b).

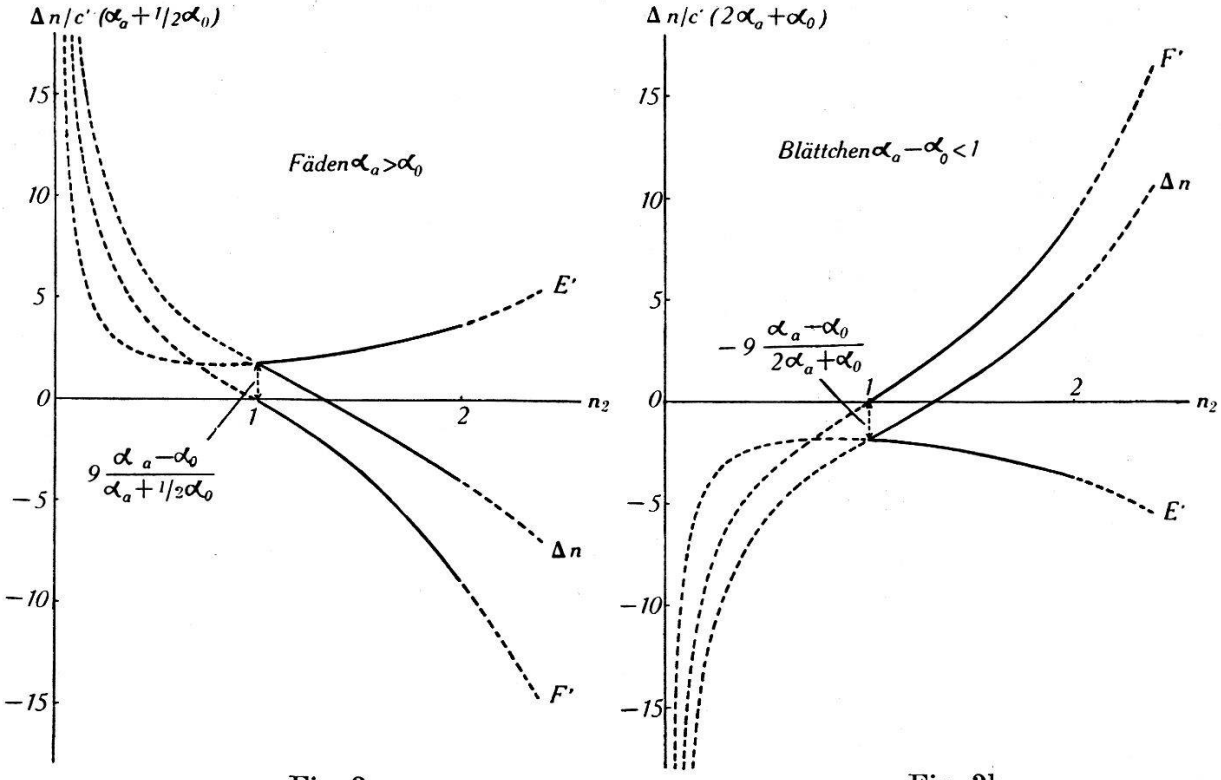


Fig. 3a. Fig. 3b.

Doppelbrechungskurven nach SADRON. Zusammensetzung der Gesamtdoppelbrechung Δn aus Formdoppelbrechung F' und Eigendoppelbrechung E' eines Mischkörpers, wenn $n_m = n_2$; $C' = \frac{2\pi}{3v} \cdot \delta_1$.

3a) Fadenmischkörper bei positiver Eigenanisotropie der Moleküle $\frac{\alpha_a}{\alpha_0} = 1{,}4$ (bei negativer Eigenanisotropie ($\alpha_a < \alpha_0$) würde E im negativen Gebiete verlaufen und die Δn-Kurve würde entsprechend nach unten verschoben).

3b) Blättchenmischkörper bei negativer Eigenanisotropie der Moleküle $\frac{\alpha_a}{\alpha_0} = 0{,}54$ (bei positiver Eigenanisotropie ($\alpha_a > \alpha_0$) würde E im positiven Gebiete verlaufen und die n-Kurve entsprechend nach oben verschoben).

4. Beispiele.

SIGNER hat die Strömungsdoppelbrechung von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Nach SADRON müssen die erhaltenen Messpunkte auf einer Geraden liegen, wenn man die Doppelbrechung gegen $\frac{n^2_2 - 1}{n^2_2 + 2}$ austrägt. Wie Fig. 4 zeigt, bliebt die Kurve praktisch auch gerade, wenn man sie gegen n_2 aufträgt, wodurch der Unterschied gegenüber den gekrümmten WIENER-Kurven deutlich zum Ausdruck kommt.

*

Fig. 5 ist ein zweites Beispiel, das zeigt, wie die Abhängigkeit der Doppelbrechung von n_2 des Dispersionsmittels bei molekularen Dispersionen in erster Näherung linear verläuft. Es handelt sich um Lösungen von Nitrocellulose, deren Strömungsdoppelbrechung

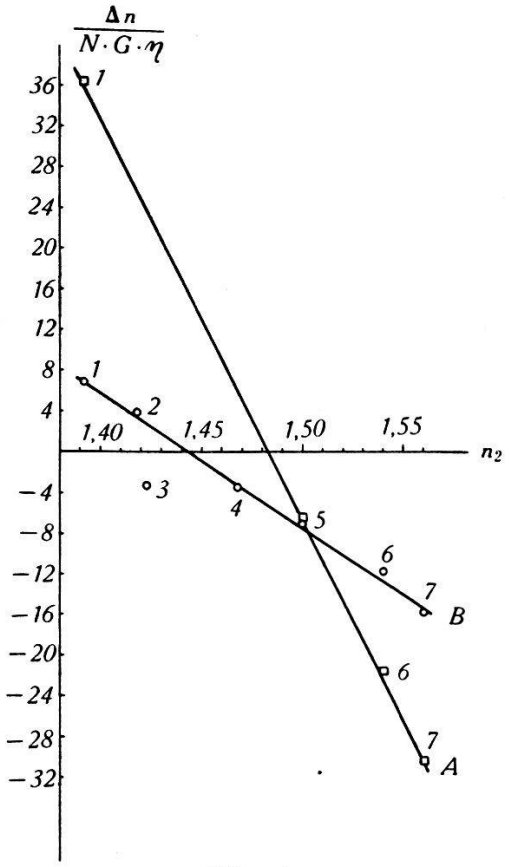


Fig. 4.

Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von Polystyrollösungen (Konzentration $c \to 0$) vom Brechungsindex n_2 des Lösungsmittels (Daten bei SADRON 1937)

N = Anzahl der gelösten Fadenmoleküle.
G = Geschwindigkeitsgradient in der Strömungstrommel.
η = Viskosität der Lösung (für $c \to 0$ Viskosität des Lösungsmittel).

Lösungsmittel:	1	Butylacetat	$(n_2)_D$ = 1,392
	2	Dioxan·1,1 H_2O	1,418
	3	Dioxan rein	1,423
	4	Decalin	1,468
	5	Toluol	1,500
	6	Äthylenbromid	1,540
	7	Brombenzol	1,560

A = Polystyrol vom Molekulargewicht 193000
B = „ „ „ 175000

von SIGNER in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen worden ist. Die Daten, die in Figg. 4 und 5 in Funktion von n_2 graphisch zur Darstellung gelangt sind, findet man bei SADRON (1937) tabellarisch zusammengestellt. Es geht aus ihnen hervor, dass Mischkörper mit

Fadenmolekülen im Bereiche von $n_2 = 1{,}3$ bis $1{,}6$ eine lineare Abhängigkeit ihrer Formdoppelbrechung vom Brechungsindex des Imbibitionsmittels (Lösungsmittel, Quellungsmittel) aufweisen.

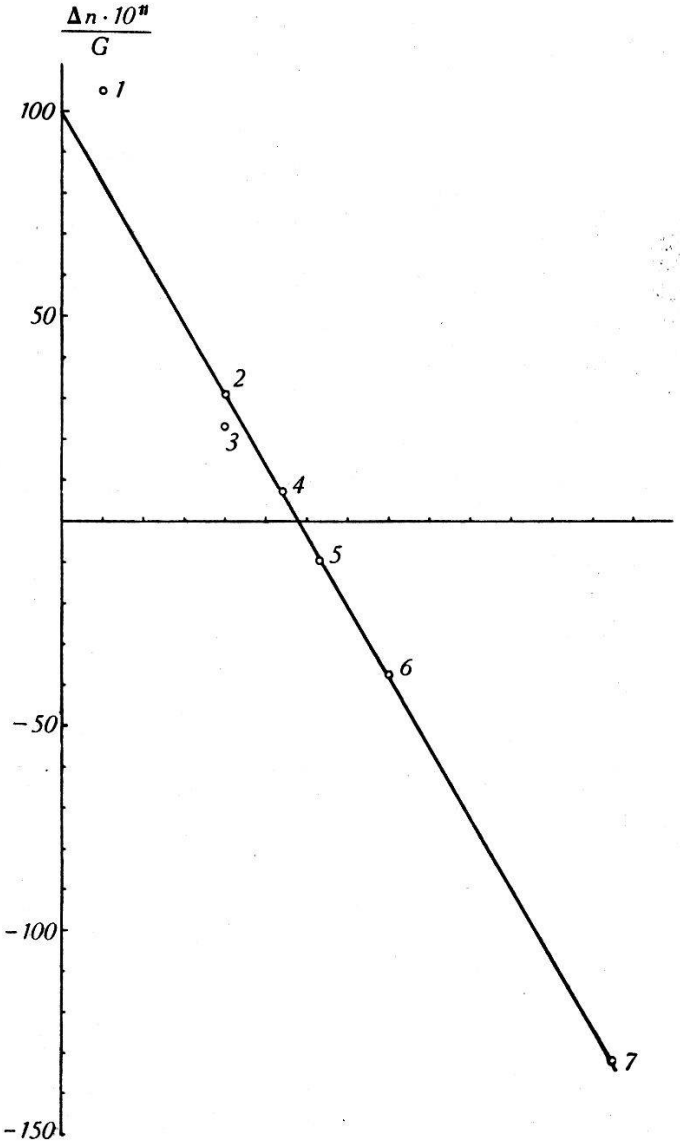


Fig. 5.

Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von Nitrocelluloselösungen (Konzentration 1,5%) vom Brechungsindex n_2 des Lösungsmittels. (Daten bei SADRON 1937).

G = Geschwindigkeitsgradient in der Strömungstrommel.
η = Viskosität der Lösung.

Lösungsmittel:	1 Methanol	$(n_2)_D$	1,330
	2 Methylacetat		1,360
	3 Aceton		1,360
	4 Äthylacetat		1,374
	5 Butanon		1,383
	6 Amylacetat		1,400
	7 Cyclohexanon		1,455

Mit der Formel von SADRON (4) lässt sich die Doppelbrechung von makromolekularen Lösungen vollständig erfassen. Es erhebt sich nun die Frage, wie es sich bei Gelen verhält. Den Gelen liegen je nach ihrem Feinbau zwei verschiedene Bautypen zugrunde: entweder besteht das Gelgerüst aus kristallisierten Micellarsträngen (AMBRONN'sche Mischkörper) oder aus individualisierten untereinander verhängten Fadenmolekülen. Im ersten Falle liegt ein *Micellargerüst*, im zweiten dagegen ein *Molekulargerüst* vor. Hinsichtlich der Doppelbrechung wäre nun zu erwarten, dass für den ersten Typus die Mischkörpertheorie von WIENER (3) gilt, wie AMBRONN gezeigt hat, für den zweiten Typus dagegen die von SADRON abgeleiteten Beziehungen (4).

Von VERMAAS (1940, 1942) liegen Beobachtungen an gedehnten Nitrocellulosegelen vor, die er so gedeutet hat, wie wenn sich die beiden Möglichkeiten überlagern würden. Er zieht von der gemessenen Gesamtdoppelbrechung die Eigendoppelbrechung, die bei seinen Nitrocellulosefäden $-322 \cdot 10^{-5}$ beträgt, und die nach WIENER berechnete Stäbchendoppelbrechung ab. Es bleibt dann eine sehr beträchtliche Restdoppelbrechung übrig, die er als *Adsorptionsdoppelbrechung* auffasst und mit A bezeichnet. Nach VERMAAS setzt sich die Gesamtdoppelbrechung eines Geles daher folgendermassen zusammen:

$$\Delta n = \delta_1 E + S + A \,,$$

wobei E die Eigendoppelbrechung des parallelisierten getrockneten Geles, S die nach WIENER berechnete Stäbchendoppelbrechung und A die zusätzliche Adsorptionsdoppelbrechung bedeuten.

Tabelle 1.

Doppelbrechung von Nitrocellulosefäden nach VERMAAS (1941, S. 135).

	$(n_2)_D$	δ_1	$\Delta n \cdot 10^5$ (beob.)	$\delta_1 E \cdot 10^5$	$S \cdot 10^5$	$A \cdot 10^5$	$\frac{\Delta n \cdot 10^5}{\delta_1}$
Trichloräthylen .	1,475	0,655	− 209	− 211	+ 21	− 19	− 319,8
Tetrachloräthan .	1,497	0,566	− 412	− 182	+ 8	− 238	− 729,2
Sek. Butyljodid .	1,503	0,599	− 339	− 193	+ 3	− 149	− 566,1
Methyljodid . . .	1,530	0,610	− 366	− 197	0	− 169	− 600,2
Äthylenbromid . .	1,538	0,573	− 380	− 184	+ 3	− 199	− 665,0

VERMAAS stellt sich vor, dass das Zusatzglied A dadurch zustande komme, dass die Imbibitionsflüssigkeit vom Gelgerüste gerichtet adsorbiert werde. Wie Tabelle 1 zeigt, sind die gefundenen Effekte sehr beträchtlich, so dass man nicht wohl annehmen kann, sie seien durch Adsorptionserscheinungen an micellaren Gel-

strängen bedingt. VERMAAS nimmt deshalb an, dass das Gelgerüst stellenweise bis zu den Fadenmolekülen hinunter aufgespalten sei, und dass in jenen Gebieten diese starken Adsorptionseffekte zustande kommen. Bevor eine solche Theorie näher diskutiert werden kann, muss jedoch geprüft werden, ob nicht die Formel von SADRON eine Erklärung der beobachteten Effekte erlaubt, ohne dass eine neue Hypothese (Adsorption) zu Hilfe genommen werden muss.

Wenn man annimmt, dass WIENER-Doppelbrechung und molekulare Doppelbrechung zusammenwirken, so ist es schwer, abzuschätzen, welcher Anteil der Gesamtdoppelbrechung dem micellaren und welcher dem molekularen Gerüstanteil zukommt, solange nicht bekannt ist, wieviel Prozent von der Gerüstsubstanz kristallisiert ist. Jedenfalls geht es kaum an, mit VERMAAS einen AMBRONN'schen Mischkörper anzunehmen, wenn seine Eigendoppelbrechung und die WIENER'sche Stäbchendoppelbrechung zusammen nur einen so geringen Teil von Δn ausmachen. Viel eher liegt der umgekehrte Fall im Bereiche der Möglichkeit, dass das Imbibitionsmittel überall intramicellar quillt, wenn es ihm schon gelingt, an gewissen Stellen zwischen die einzelnen Fadenmoleküle einzudringen. Unter diesen Umständen müsste man die gesamte Doppelbrechung nach SADRON deuten, und die Abhängigkeit von n_2 müsste dann linear erscheinen. Um die beobachteten Werte von Tabelle 1 miteinander vergleichen zu können, müssen sie auf den gleichen Quellungsgrad umgerechnet werden, was in der letzten Spalte geschehen ist. Wie Fig. 6 zeigt, streuen diese Werte stark. Berechnet man mit Hilfe der Ausgleichsrechnung die Gerade, die die 5 Punkte darzustellen gestattet, so schneidet sie die n_2-Achse bei 1,362, d. h. ganz in der Nähe des entsprechenden Schnittpunktes von Fig. 5, die die Strömungsdoppelbrechung von Nitrocellulose wiedergibt. Es entsteht daher kein Widerspruch, wenn man die Nitrocellulose-Fäden von VERMAAS als molekulare Mischkörper auffasst und die Doppelbrechungserscheinungen nach SADRON zu deuten versucht. Nur wenn es gelingen sollte, die Doppelbrechungskurve mit steigendem n_2 wieder zum Ansteigen zu bringen, wäre ein Beweis für einen WIENER'schen Mischkörper vorhanden. Solange man experimentell nur absteigende Doppelbrechungskurven findet und den aufsteigenden Hyperbelast nicht nachweisen kann, liegt kein schlüssiger Hinweis für WIENER'sche Formdoppelbrechung vor.

Durch diese Ausführungen ist keineswegs bewiesen, dass den Nitrocellulosegelen von VERMAAS ein Molekulargerüst zukommt. Sondern es ist nur gezeigt, dass eine derartige Annahme zu keinem

Widerspruche führt, während die Deutung der optischen Befunde bei der Voraussetzung eines Micellargerüstes auf Schwierigkeiten stösst. Wahrscheinlich liegt wie VERMAAS annimmt, teils micellare und teils molekulare Zerteilung der Nitrocellulose vor; dieser Fall kann jedoch von keiner der bestehenden Theorien vollständig erfasst werden.

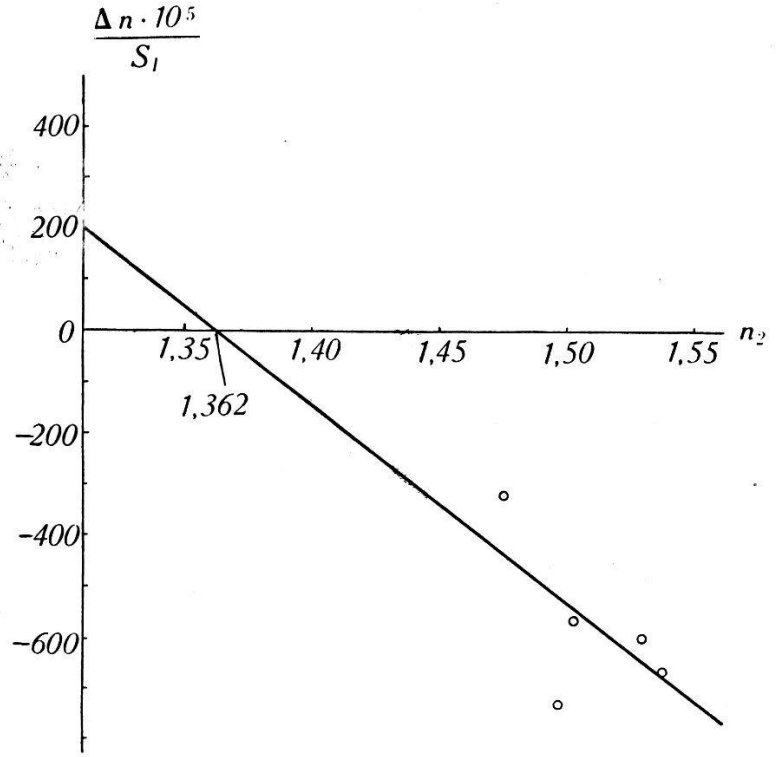


Fig. 6.
Doppelbrechung von Nitrocellulosefäden, die nach der Abhängigkeit ihrer Doppelbrechung von n_2 zu schliessen keinen AMBRONN'schen Mischkörper vorstellen (vgl. Tabelle 1).

Da der Schnittpunkt der SADRON'schen Doppelbrechungsgeraden mit der n_2-Achse nach Gl. (5) gestattet, das Verhältnis der Polarisierbarkeiten α_a/α_0 der Fadenmoleküle anzugeben, sind in Tabelle 2 die entsprechenden Daten zusammengestellt. Man

Tabelle 2.

Verhältnis der Polarisierbarkeiten α_a/α_0 von Fadenmolekülen.

	$(n_2)_{\Delta n=0}$	$\frac{n^2_2-1}{n^2_2+2}$	$\frac{\alpha_a}{\alpha_0}$
Polystyrol (193000) nach SIGNER . .	1,483	0,285	1,593
Polystyrol (175000) nach SIGNER . .	1,443	0,265	1,545
Nitrocellulose nach SIGNER	1,378	0,230	1,459
Nitrocellulose nach VERMAAS	1,362	0,223	1,435

erkennt beim Polystyrol, dass das Verhältnis α_a/α_0 vom Polymerisationsgrade der Fadenmoleküle abhängt, und bei der Nitrocellulose, dass die Messungen an einem Gele (VERMAAS) zu ähnlichen Werten führen wie die Strömungsdoppelbrechung von einem Sole (SIGNER).

Die Formeln von SADRON sind nur anwendbar, solange die Imbibitionsflüssigkeit ungeordnet in den Fadenmischkörper eingelagert wird. Erfolgt dagegen eine Ausrichtung der Flüssigkeitsmoleküle durch das Gelgerüst, so treten neue Anisotropie-Effekte auf, die in der hier behandelten Theorie nicht enthalten sind. VERMAAS hat festgestellt, dass bei Imbibition seiner Nitrocellulosefäden mit aromatischen Verbindungen stark positive Doppelbrechungseffekte auftreten, die der Theorie von WIENER widersprechen; sie können aber auch nicht nach SADRON gedeutet werden, da bei den Brechungsindices n_2, die den aromatischen Flüssigkeiten zukommen, die Doppelbrechung negativ ausfallen müsste. In diesem Falle, wo keine der vorhandenen Theorien die Beobachtungstatsachen deuten kann, ist es wohl erlaubt, mit VERMAAS eine Veränderung der optischen Erscheinungen durch eine zusätzliche gegenseitige Beeinflussung von Gelgerüst und Imbibitionsflüssigkeit anzunehmen, falls jegliche Verseifung von Nitroestergruppen ausgeschlossen werden kann. Sofern also keine chemische Reaktion erfolgt, mag es gerechtfertigt sein, von einer gerichteten Adsorption zu sprechen.

5. Zusammenfassung.

Beim Übergange von Mischkörpern mit submikroskopischen (micellaren) zu solchen mit amikroskopischen (molekularen), anisodiametrischen Bauelementen bleibt die Erscheinung der *Formdoppelbrechung* erhalten. Sie äussert sich darin, dass die Doppelbrechung des Mischkörpers eine Funktion des Brechungsindex n_2 der Imbibitionsflüssigkeit (Quellungsmittel, Lösungsmittel) ist. Beim micellaren Mischkörper folgt diese Abhängigkeit nach WIENER dem Gesetze einer hyperbolischen Minimumkurve, während sie beim molekularen Mischkörper nach SADRON in erster Näherung eine Gerade vorstellt. Für den Zylindermischkörper ist die Formdoppelbrechung nach WIENER positiv, nach SADRON dagegen negativ; für lamellare Mischkörper ist umgekehrt die WIENER-Doppelbrechung negativ, die Formdoppelbrechung nach SADRON hingegen positiv!

Diese Verhältnisse müssen berücksichtigt werden, wenn man Doppelbrechungsuntersuchungen an Gelen vornimmt, deren fester

Anteil kein Micellargerüst, sondern ein Molekulargerüst vorstellt, wie dies bei sehr wasserreichen Biogelen (z. B. Cytoplasma) zu erwarten ist.

Pflanzenphysiologisches Institut der E.T.H., Zürich.

Literaturverzeichnis.

AMBRONN, H. Kolloid-Z. **20**, 173 (1917). Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1919, S. 299.

AMBRONN & FREY. Das Polarisationsmikroskop. Leipzig 1926.

FREY, A. Kolloid-Beih. **20**, 209 (1924).

FREY-WYSSLING, A. Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Berlin 1938.

FREY-WYSSLING, A. Zeiss-Nachr. **3**, 54 (1939).

FREY-WYSSLING, A. Kolloid-Z. **90**, 33 (1940).

KRATKY & PLATZEK. Kolloid-Z. **84**, 268 (1938)

MÖHRING, A. Kolloid-Beih. **23**, 152 (1926).

PETERLIN & STUART, Hand- u. Jahrb. d. chemischen Physik, Bd. 8, Abschn. I B, S. 96 (1943).

SADRON, G. J. Physique et Radium **8**, 481 (1937).

SIGNER, R. Trans. Far. Soc. **1935**, S. 165.

SIGNER & SADRON. Helv. Chim. Acta **9**, 1324 (1936).

SCHMIDT, W. J. Z. wiss. Mikroskopie **51**, 364 (1934).

SCHMIDT, W. J. Z. wiss. Mikroskopie **55**, 476 (1938).

VERMAAS, D. Z. physik. Chem. **52** (B), 131 (1942).

VERMAAS, D. Deformatie en oriëntering van nitrocellulosegelen. Diss. Utrecht 1941.

WÄLCHLI, O. Diplomarbeit (unveröffentlicht).

WIENER, O. Physikal. Z. **5**, 332 (1904). — Ber. Ak. Wiss. Leipzig **62**, 256 (1909). — Abhdlgn. Ak. Wiss. Leipzig **33**, 507 (1912). — Kolloid-Beih. **23**, 189 (1926).