

5. β , β' -Dichlor-diäthyl-sulfid.

β , β' -Dichlor-diäthyl-sulfid, Yperit, Lost, Senfgas (*Siegfried*) war eine wasserhelle Flüssigkeit. Sie wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. _{18 mm} 116°. Das Destillat erstarrte unterhalb 14° zu einer weissen, krystallinen Masse. Lösungsmittel: Hexan (Tab. 5, S. 791).

Schon früher wurde hervorgehoben, dass das Dipolmoment einen wichtigen Faktor bei der Beurteilung der räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel bildet. Die Untersuchungen über die aus unseren Dipolmomentmessungen bezüglich der Molekularstruktur zu ziehenden theoretischen Schlussfolgerungen stehen vor dem Abschluss und wir hoffen, demnächst ausführlich darüber zu berichten.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir dem Kuratorium verbindlich.

Für experimentelle Mitarbeit danken wir Herrn *J. Sorge*.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

92. Über den Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und Teilcheneigenschaften bei der Lichtstreuung in Kolloiden¹⁾

von *W. Lotmar*.

(23. V. 38.)

Einleitung.

Bei der Lichtstreuung in kolloiden Lösungen interessiert vor allem der Zusammenhang zwischen der Intensität, Farbe und Polarisation des Streulichts und der Grösse und Gestalt der streuenden Teilchen²⁾. Die Theorie dieses Zusammenhanges wurde hauptsächlich durch *Rayleigh*, *Mie* und *Gans* gefördert. In letzter Zeit wurde das Problem in allgemeiner Form durch *Raman*, *Krishnan*³⁾ und Mitarbeiter wieder aufgenommen.

Die vorliegende Untersuchung nahm ihren Ausgang von einer Arbeit von *Wöhlisch* und *Belonoschkin*⁴⁾ über die Depolarisation des Streulichts in verschiedenen Eiweisslösungen. Da die von ihnen gegebenen Messungen und deren Deutung nicht ganz überzeugend erschienen, wurden einige Eiweisslösungen neuerdings untersucht und auch die theoretischen Voraussetzungen der Autoren überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass die *Gans'sche* Theorie hier wie auch

¹⁾ Mit Unterstützung der *Rockefeller Foundation* ausgeführt.

²⁾ Zusammenfassende Darstellungen: *R. Gans*, Hdb. d. Experimentalphysik XIX; *H. A. Stuart*, Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik 8/II (1936); *M. Born*, Optik, Berlin 1933.

³⁾ Verschiedene Mitteilungen in Proc. Ind. Ac. Sc. [A] 1—5 (1935—1937).

⁴⁾ Bioch. Z. 284, 353 (1936).

in andern Arbeiten offenbar nicht immer sinngemäss angewendet worden war. Um einen Überblick über die Verhältnisse bei der Lichtstreuung in hochmolekularen Kolloiden zu erhalten, wurden dann eine Anzahl solcher Systeme untersucht, worüber in einer folgenden Mitteilung berichtet wird. Es ergab sich dabei, dass überdies die Voraussetzung der *Gans'schen* Theorie: Teilchen klein gegen die Lichtwellenlänge, häufig nicht erfüllt ist. Auf Grund der Arbeiten von *Mie* und *Krishnan* kann man aber auch in diesem Fall aus den Depolarisationsmessungen Schlüsse auf die Eigenschaften der Teilchen ziehen. Die Darstellung dieser Zusammenhänge bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit. Ihre Hauptergebnisse sind, dass bei Kolloiden von dielektrischen Teilchen 1) aus dem Depolarisationsgrad im allgemeinen nicht auf die Form, wohl aber auf die inneren Eigenschaften der Teilchen geschlossen werden kann, und 2) für die Konzentrationsabhängigkeit des Depolarisationsgrades die *Gans'sche* Theorie meist nicht zuständig ist.

Wenn ein begrenztes Lichtbündel einen durchsichtigen Körper durchsetzt, so ist sein Weg bei geeigneter Beobachtungstechnik sichtbar; die vom Licht getroffenen Teile senden nach allen Seiten Streulicht aus, das sogenannte *Tyndall-Licht*. Diese Erscheinung ist sowohl in Flüssigkeiten wie in Gasen und festen Körpern beobachtbar; die sogenannten trüben Medien (Kolloide, Suspensionen) unterscheiden sich hierin nur graduell von den „homogenen“ Körpern. Einen „optisch leeren“ Körper gibt es nicht.

Dass auch „homogene“ Körper bei Durchstrahlung seitliches Streulicht geben müssen, zeigt am anschaulichsten die von *Einstein* und *Smoluchowski* begründete Schwankungstheorie der Lichtstreuung:

Wenn eine elektromagnetische Welle auf Materie trifft, so werden die darin enthaltenen elektrischen Ladungen zum Mitschwingen angeregt, wodurch sie zu Zentren von sekundären Kugelwellen werden. Die seitlich zur Richtung des Primärstrahls ausgesandten Wellenzüge löschen sich nur dann durch Interferenz ganz aus, wenn gleich grosse Volumina genau gleich stark streuen, d. h. völlig gleichartig strukturiert sind. Ein idealer Krystall beim absoluten Nullpunkt würde also ein Minimum an *Tyndall-Licht* zeigen. Sobald jedoch Abweichungen von dieser streng homogenen Anordnung vorhanden sind — Temperaturbewegung bei festen Körpern, mehr oder weniger regellose Verteilung bei Gasen und Flüssigkeiten — so kompensieren sich die Sekundärwellen nicht mehr völlig und es tritt merkbliche Streustrahlung auf. Diese Abweichungen von der idealen homogenen Anordnung werden in der statistischen Theorie allgemein als Schwankungen gefasst. Für die Lichtstreuung sind vor allem die Dichteschwankungen von Bedeutung. Da in Flüssigkeiten die Dichteschwankungen am kritischen Punkt besonders

gross werden (grosse Kompressibilität!), so muss dort auch die Lichtstreuung sehr stark sein: kritische Opaleszenz.

Wir kommen auf die Schwankungstheorie in einer folgenden Mitteilung zurück und stellen zunächst die elementare Theorie der Lichtstreuung an Einzelteilchen dar.

I. *Teilchendurchmesser klein gegen die Lichtwellenlänge* ($d \ll \lambda$).

Rayleigh berechnete die Streuintensität für ein System, das aus einem homogenen Medium vom Brechungsindex n_0 besteht, in welches pro Volumeinheit N gleiche kugelförmige isotrope Teilchen vom relativen Brechungsindex n und Volumen V eingebettet sind, unter der Voraussetzung, dass sich die Teilchen nicht gegenseitig beeinflussen. Die Intensität des von der Volumeinheit insgesamt gestreuten Lichtes ist

$$J = 24 \pi^3 \frac{n_0^4 N V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \cdot J_0 \quad (1)$$

wenn J_0 die Intensität des eingestrahlteten Lichtes und λ dessen Wellenlänge bedeutet. Hierbei wird also die Eigenstreuung des Aussenmediums vernachlässigt, was streng richtig ist, wenn es sich um den Äther handelt, und sehr annähernd richtig für Kolloide, deren Teilchen gross gegen die Molekeln des Lösungsmittels sind. (Hierüber siehe auch eine folgende Mitteilung.)

Bezüglich der Polarisationsverhältnisse genügt es, bei parallel einfallendem Primärlicht, das Streulicht senkrecht zum Primärstrahl zu betrachten, da sich die Polarisation in andern Richtungen daraus berechnen lässt. Unter den von *Rayleigh* gemachten Voraussetzungen ist dieses Streulicht vollständig polarisiert.

Das in einer isotropen Kugel induzierte elektrische Moment ist nämlich stets parallel der äussern Feldrichtung. Bei parallelem natürlichem Primärlicht schwingen also alle Momente in einer Ebene senkrecht zur Einfallrichtung; die Teilchen senden daher senkrecht zum Primärstrahl linear polarisiertes Licht aus, dessen elektrischer Vektor auf der Visionsebene senkrecht steht (Visionsebene = Ebene durch Primärstrahl und Beobachter). Die Teilchen können als isotrope Oszillatoren aufgefasst werden; das sind solche, deren bewegliche Ladungen nach allen Richtungen gleichmässig gebunden sind.

In Wirklichkeit ist das unter 90° gestreute Licht bei den meisten Körpern, besonders den „homogenen“, nicht vollständig polarisiert, sondern mehr oder weniger stark depolarisiert. Es enthält ausser der eben betrachteten Vertikalkomponente J_v auch eine Horizontalkomponente J_h .

Der Depolarisationsgrad Δ_U (unpolarisiertes Primärlicht) ist das Verhältnis dieser beiden Intensitäten:

$$\Delta_U = \frac{J_h}{J_v} \quad (2)$$

Im *Rayleigh'schen* Fall ist also $\Delta_U = 0$.

Als Gründe für teilweise Depolarisation des Streulichts kommen in Betracht:

- 1) der Teilchendurchmesser ist nicht mehr klein gegen die Lichtwellenlänge;
- 2) die Teilchen streuen nicht unabhängig voneinander (Einfluss der Konzentration);
- 3) die Teilchen sind nicht kugelförmig;
- 4) die Teilchen sind innerlich anisotrop.

Für den Fall 1) ist die Theorie von *Mie* vollständig gegeben worden (Abschnitt II). Fall 2) wird im Abschnitt III behandelt.

Für die Fälle 3) und 4) gelten nach *Gans*, der die Theorie gegeben hat¹⁾, folgende Überlegungen:

Jedes beliebig beschaffene und begrenzte Teilchen lässt sich hinsichtlich seiner elektrischen Eigenschaften beschreiben durch ein 3-achsiges Ellipsoid seiner Polarisierbarkeit. Dieses ist vollständig bestimmt durch Angabe der drei Hauptpolarisierbarkeiten $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ in den Richtungen der drei Hauptachsen des Ellipsoids²⁾. Die α_i sind die in den Hauptachsenrichtungen durch das Feld 1 induzierten Momente. Ein derartiges System ist ein anisotroper Oszillator. Für $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ geht er in den völlig anisotropen, linearen Oszillator über. Wird ein solcher in beliebiger Lage in das Feld der Lichtwelle gebracht, so wirkt deren Vektor nur mit der Komponente, welche in die Schwingungsrichtung des Oszillators fällt und erzeugt in ihm ein Moment in dieser Richtung. Die Ausstrahlung erfolgt dann wie bei einem *Hertz'schen* Dipol dieser Schwingungsrichtung. Da in dem betrachteten Medium die Oszillatoren regellos verteilt sind, so wird Licht jeder Schwingungsrichtung ausgestrahlt, es tritt also starke Depolarisation auf. Δ kann jedoch nicht den Wert 1 erreichen (unpolarisiertes Licht), weil die Stärke der Anregung ja von der Lage gegen den Primärvektor abhängt; „längsliegende“ Oszillatoren werden gar nicht angeregt.

Wenn die Oszillatoren nicht völlig anisotrop sind (α_2 und $\alpha_3 \neq 0$), so ist die Depolarisation nicht so stark. Ein solches Gebilde kann aus drei senkrecht zueinander schwingenden linearen Oszillatoren verschiedener Stärke zusammengesetzt gedacht werden.

Aus den α_i (i von 1 bis 3) kann der Depolarisationsgrad berechnet werden. Die Lage des im Teilchen induzierten Moments hängt nämlich nur von den α_i und der augenblicklichen räumlichen Orientierung des Teilchens ab. Wenn das induzierte Moment in die zwei Komponenten aufgeteilt wird, welche die J_v - und J_h -Aus-

¹⁾ Ann. Physik **62**, 331 (1920); **65**, 97 (1921).

²⁾ Streng genommen nur bei Abwesenheit von Schraubensymmetrie. Siehe *Born*, Optik.

strahlung erzeugen, und beide Komponenten über alle räumlichen Lagen des Teilchens gemittelt werden, so bestimmt das Verhältnis dieser Mittelwerte den Depolarisationsgrad.

Gans hat als Depolarisationsgrad eine Grösse Θ eingeführt, welche durch

$$\Theta = \frac{J_h}{J_v - J_h} = \frac{\Delta}{1 - \Delta} \quad (3)$$

mit Δ zusammenhängt, da für diese Grösse die Ausdrücke seiner Theorie einfacher werden. Es ergibt sich auf dem angedeuteten Wege:

$$\Theta_U = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\alpha_2 + \alpha_3)^2 + (\alpha_3 + \alpha_1)^2 + \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_1}. \quad (4)$$

Den grössten Wert erreicht dieser Ausdruck für den linearen Oszillator ($\alpha_2 = \alpha_3 = 0$), nämlich $\Theta_U = 1$ oder $\Delta_U = 1/2$. Für den *Rayleigh*-Fall ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$) verschwindet er, wie es sein muss.

Wenn zwei der α_i gleich sind (Rotationsellipsoid), so geht (4) über in

$$\Theta_U = \frac{2 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1 \right)^2}{15 + 10 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1 \right) + 2 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1 \right)^2}. \quad (5)$$

In diesem Fall kann also aus Θ_U das Verhältnis α_1/α_2 bestimmt werden.

Depolarisationsgrad und Teilchengestalt. Das Polarisationsellipsoid der α_i hat im allgemeinen mit der äussern Gestalt der Teilchen nichts zu tun. In einem speziellen Fall jedoch lassen sich die α_i mit ihr in Zusammenhang bringen, nämlich dann, wenn die Teilchen innerlich isotrope dreiachsige Ellipsoide sind. Es gilt

$$\alpha_i = n_0^3 V \frac{n^2 - 1}{4 \pi + (n^2 - 1) P_i}, \quad (6)$$

worin die P_i positive Zahlen sind, die nur von den Achsenverhältnissen des Teilchens abhängen, und deren Summe gleich 4π ist¹⁾. Für Kugeln ($P_1 = P_2 = P_3 = 4 \pi/3$) geht dieser Ausdruck in

$$\alpha = \frac{3 n_0^3 V}{4 \pi} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (7)$$

über, was im wesentlichen das wohlbekannte *Lorentz-Lorenz'sche* Gesetz darstellt.

Wie die Depolarisation bei nichtkugeligen isotropen Teilchen zustande kommt, sieht man anhand der Fig. 1 ein: Bei schräger Stellung z. B. eines länglichen Teilchens zum äussern Feld werden die im Innern verlaufenden Feldlinien etwas gegen die Längsachse

¹⁾ Formeln bei *Gans*, Ann. Physik **62**, 331 (1920).

hin abgelenkt. Die Ausstrahlungsschwingung erfolgt aber in Richtung des inneren Feldlinienverlaufs, es wird daher auch eine J_h -Komponente beobachtet. Die Stärke der Abbiegung hängt von n ab.

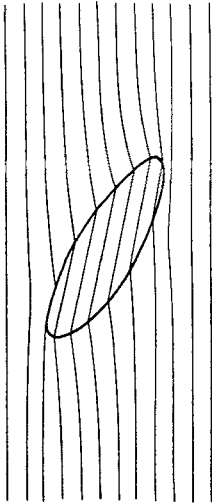


Fig. 1.
Feldlinienverlauf in
einem Ellipsoid.

Man sieht aus den Gleichungen (6), dass der Einfluss der „Gestaltfaktoren“ P_i auf die α_i und damit auf Θ von der Grösse $(n^2 - 1)$ abhängt. Bei stark absorbierenden Stoffen kann man grobschematisch $n \rightarrow \infty$ gehen lassen und erhält das Resultat, dass die α_i nur noch von den P_i abhängen; hier ist der Einfluss der Teilchengestalt massgebend. Gans konnte daher bei Metallsolen unter Annahme von Rotationsellipsoiden deren Gestalt aus Θ bestimmen.

Bei dielektrischen (nichtabsorbierenden) Teilchen kann jedoch im allgemeinen aus dem Depolarisationsgrad nicht auf die Gestalt geschlossen werden. Die Formeln (5) und (6) ergeben nämlich, dass der zu erwartende Depolarisationsgrad auch bei extremen Teilchenformen ausserordentlich klein ist. Beispielsweise berechnet sich für eine wässrige Suspension von unendlich dünnen Stäbchen¹⁾ des Index 1,5 ($n = 1,5/1,33 = 1,13$, $P_1 = 0$, $P_2 = P_3 = 2\pi$) Θ_U zu 0,0024, für Plättchen ($P_1 = 4\pi$, $P_2 = P_3 = 0$) zu 0,0074. Wenn, wie es häufig der Fall ist, ein grösserer Depolarisationsgrad beobachtet wird, so muss das auf eine innere Anisotropie der Teilchen zurückgeführt werden; denn die Differenzen der α_i , von denen nach (4) im wesentlichen die Grösse Θ abhängt, können nach (6) nur dann grösser sein als durch die Verschiedenheit der P_i bedingt wird, wenn auch n keine Konstante, sondern richtungsabhängig ist. Solche Teilchen sind also optisch anisotrop, sie zeigen Eigendoppelbrechung. Die α_i und damit Θ werden dann weniger durch die äussere Gestalt als durch das Indexellipsoid bestimmt. Wegen der Kleinheit der oben berechneten Grenzwerte von Θ für isotrope Teilchen wird es sogar meist in guter Näherung erlaubt sein, einen endlichen Depolarisationsgrad gänzlich auf die innere Anisotropie zu schieben und den Formeinfluss zu vernachlässigen. Man kann also in (6)

$$P_1 = P_2 = P_3 = 4\pi/3$$

setzen und kommt zu den Gleichungen

$$\alpha_i = \frac{3 n_0^2 V}{4 \pi} \left(\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \right), \quad (8)$$

¹⁾ Solche Stäbchen wären streng genommen bei endlichem Volumen unendlich lang, was der Bedingung $d \ll \lambda$ widerspricht. Das Ergebnis der Θ -Berechnung ist aber für ein Achsenverhältnis von 1:100 praktisch dasselbe.

welche das *Lorentz-Lorenz'sche* Gesetz für eine anisotrope Kugel darstellen.

Eine strengere Ableitung dieser Gleichungen ergibt sich folgendermassen: In einer anisotropen dielektrischen Kugel mit den Hauptdielektrizitätskonstanten $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ erzeugt ein äusseres Feld \mathfrak{E}_0 in Richtung der Hauptachsen die homogenen inneren Feldstärken $\mathfrak{E}_i = \frac{3}{\epsilon_i + 2} \mathfrak{E}_0^{(1)}$. Nun ist die Polarisation pro Volumeinheit $\mathfrak{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E}$ und das elektrische Moment $p = \mathfrak{P}V$. Da die α_i durch $p_i = \alpha_i \mathfrak{E}_i$ definiert sind, so folgt

$$\alpha_i = \frac{3V}{4\pi} \left(\frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \right),$$

was im wesentlichen mit (8) übereinstimmt, wenn für die ϵ_i die „optischen Dielektrizitätskonstanten“ n_i^2 eingesetzt werden.

Die aus dem Depolarisationsgrad erhaltenen Aussagen über das Indexellipsoid können mit solchen verglichen oder kombiniert werden, welche mit andern Methoden gefunden werden, z.B. Doppelbrechung im festen Zustand, Eigendoppelbrechung bei der Strömungsdoppelbrechung²⁾, usw.

Es sei auch hervorgehoben, dass starke Abweichungen der Kolloidteilchen von der Kugelform ja gerade bei anisotropen Stoffen auftreten und meistens durch die Anisotropie bedingt sind (verschiedenartige Molekelbindungen in verschiedenen Richtungen). Eine Formbestimmung auf Grund von (6) kommt also dann von vornherein nicht in Frage. Prinzipiell liessen sich allerdings wohl analoge Gleichungen ableiten, in denen auch die Veränderlichkeit von n (3 Hauptbrechungsindices) berücksichtigt wäre³⁾. Um eine Formbestimmung zu erlauben, müssten aber dann die n_i bekannt sein.

Wir wollen in Anlehnung an die Bezeichnungen bei der Doppelbrechung von Formdepolarisation (Fall 3) und Eigendepolarisation (Fall 4) sprechen. Grob gesprochen findet man also die erste bei Metall-, die zweite bei Nichtmetallkolloiden.

Es sei noch insbesondere darauf hingewiesen, dass im Bereich $d \ll \lambda$ aus dem Depolarisationsgrad keine Schlüsse auf die Teilchengrösse möglich sind. Das Teilchenvolumen V in (6) fällt nämlich in Formel (4) heraus. Ein Wachsen der Teilchen beispielsweise würde also keine θ -Änderung hervorrufen, solange nur die Teilchengestalt dieselbe bleibt. Im Bereich $d \sim \lambda$ verhält sich das jedoch anders.

Teilchen von molekularen Dimensionen. Wir haben bisher stillschweigend vorausgesetzt, dass die streuenden Teilchen nach allen Dimensionen so viele Molekeln enthalten, dass von einem Brechungsindex im Innern gesprochen werden kann. Es gibt aber

¹⁾ Gans, Enc. Mat. Wiss. V/2, 336.

²⁾ Siehe C. Sadron, J. Physique [7] 3, 481 (1937).

³⁾ Diese Gleichungen haben nur dann eine einfache Form, wenn die Hauptachsen der Gestalt mit denen der Brechungsindices zusammenfallen.

auch Kolloide, in denen Fadenmolekeln vorliegen, d. h. Teilchen, deren Molekulargewicht zwar von „kolloider“ Grössenordnung ist, die aber in zwei Dimensionen nur die Ausdehnung kleiner Molekeln haben¹⁾. Bei solchen wird die Anwendbarkeit der Beziehungen (6) fraglich. Dagegen bleibt die optische Beschreibung der Teilchen durch die drei Hauptpolarisierbarkeiten erhalten. Bei der Einführung dieser Grössen brauchte nämlich *Gans* für die Teilchengrösse keine untere Grenze anzunehmen. Er war daher berechtigt, wie schon *Rayleigh*, seine Theorie auch auf Medien von molekularer Dispersität, nämlich Gase und Flüssigkeiten, anzuwenden. Die Untersuchung der *Rayleigh*'schen Streustrahlung der „homogenen“ Körper ist ja heute eine wichtige Methode zur Erforschung der Struktur der Molekeln geworden²⁾. Hierbei ist allerdings eine der Voraussetzungen der *Rayleigh-Gans*'schen Theorie, nämlich dass die Teilchen unabhängig voneinander streuen, nur bei Gasen erfüllt, nicht mehr aber in Flüssigkeiten. (Näheres hierzu im Abschnitt III.)

An Gasen und Dämpfen sind Δ -Messungen in grosser Zahl ausgeführt worden. Die gefundenen Werte bewegen sich z. B. für viele einfache aliphatische Stoffe zwischen 0,01 und 0,04, für aromatische zwischen 0,04 und 0,07. Diese Werte sind um einen Faktor 10 grösser als die oben für isotrope Stäbchen angegebenen und zeigen, wieviel stärker der Einfluss der Anisotropie ist als derjenige der Gestalt. Ein gutes Beispiel hierfür bilden besonders die normalen Paraffine. Sie zeigen folgende Δ -Werte³⁾:

Methan	Äthan	Propan	Butan	Pentan	Hexan	Heptan	Oktan
0	0,01	0,01	0,01	0,013	0,015	0,016	0,017

Daraus ist zu sehen, dass die volle Anisotropie schon bei wenigen CH_2 -Gruppen praktisch erreicht ist. Eine weitere Verlängerung hat nur noch einen sehr geringen Einfluss auf Δ .

Es bleibt noch zu erwähnen, dass in der alten *Clausius-Mosotti*'schen Theorie der isotropen Dielektrika ein Zusammenhang zwischen der molekularen Polarisierbarkeit α und der Grösse der Molekeln hergestellt wurde, indem angenommen wurde, dass die Molekeln als vollkommen leitende Kugeln aufgefasst werden können. In diesem Fall kann die Grösse α , welche ja die Dimension eines Volumens hat, als das „Molekularvolumen“ gedeutet werden. In Erweiterung dieser Anschauung hat *Gans*⁴⁾ bei anisotropen Molekeln das Polarisierbarkeitsellipsoid der α_i als die Gestalt der Molekel angesprochen. Da jedoch diese Vorstellung von den Molekeln nach den heutigen Kenntnissen keineswegs zutrifft, so ist dieser Versuch der Formbestimmung nur noch von historischem Interesse.

¹⁾ Siehe *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

²⁾ Siehe z. B. *J. Cabannes*, La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929; *H. A. Stuart*, Hd.- und Jahrb. d. chem. Physik 8/II.

³⁾ Nach *Stuart*, Hd.- u. Jahrb. d. ch. Ph. 8/II.

⁴⁾ Ann. Physik 65, 97 (1921).

II. Teilchendurchmesser vergleichbar mit der Lichtwellenlänge ($d \sim \lambda$).

Die allgemeine Theorie der Streuung durch isotrope kugelige Teilchen jeder Grösse ist von *Mie*¹⁾ durch Lösung der *Maxwell*'schen Gleichungen exakt gegeben und zur Diskussion der Farbe kolloider Goldlösungen herangezogen worden, während *Blumer*²⁾ mit ihrer Hilfe umfangreiche Berechnungen für dielektrische Teilchen verschiedener Grösse angestellt hat. Für grössere nichtkugelige oder anisotrope Teilchen ist die Theorie noch nicht entwickelt worden. Die Beobachtungen über die Polarisationsverhältnisse des Streulichts lassen aber bei Abweichungen von den Forderungen der *Mie*'schen Theorie sehr charakteristische qualitative Schlüsse zu.

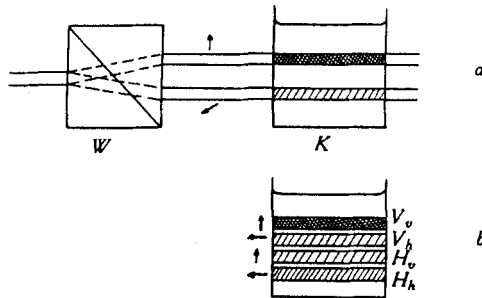


Fig. 2.

Anordnung von *Krishnan*.

W = Wollaston. K = Küvette.

Zur Darlegung der Verhältnisse beginnen wir in Anlehnung an *Krishnan*³⁾ mit der Beschreibung eines Experimentes (Fig. 2 a): Ein paralleles Lichtbündel werde durch ein *Wollaston*-Prisma in 2 gleichstarke, senkrecht zueinander polarisierte Strahlen aufgespalten, welche durch die Küvette mit der streuenden Substanz gehen. Der obere Strahl soll senkrecht zur Visionsebene schwingen, der untere in dieser Ebene. Der Beobachter betrachtet die Spuren der beiden Strahlen in der Küvette unter 90° durch ein zweites *Wollaston*-Prisma, dessen Aufspaltungsrichtung ebenfalls senkrecht zur Visionsebene ist, so dass jedes der beiden Streulichtfelder wieder in zwei Bilder aufgespalten wird. Der zweite *Wollaston* soll so gerichtet sein, dass die von ihm erzeugte Vertikalkomponente über der horizontalen liegt. Der Beobachter sieht dann im allgemeinen ein Bild wie Fig. 2 b. In den angeschriebenen Symbolen V_v, V_h, H_v, H_h für die Intensitäten der vier Komponenten beziehen sich dabei die grossen Buchstaben auf die vertikale und horizontale Schwingungsrichtung des eingestrahnten, die kleinen wie in I auf die entsprechenden des

¹⁾ Ann. Physik 25, 377 (1908).

²⁾ Z. Physik 32, 119 (1925); 38, 304, 920; 39, 195 (1926).

³⁾ Proc. Ind. Ac. Sc. [A] 1, 782 (1935).

gestreuten Lichtes; dessen Schwingungsrichtungen sind durch Pfeile angedeutet.

In Anlehnung an unsere frühere Definition

$$\Delta_U = \frac{J_h}{J_v} \quad (2)$$

führen wir die Grössen

$$\Delta_V = \frac{V_h}{V_v} \quad \text{und} \quad \Delta_H = \frac{H_h}{H_v} \quad (9)$$

ein, die Depolarisationsgrade bei Einstrahlung mit polarisiertem Licht, welches senkrecht bzw. parallel zur Visionsebene schwingt. Für den Depolarisationsgrad bei natürlichem Licht gilt

$$\Delta_U = \frac{V_h + H_h}{V_v + H_v} \quad (10)$$

(Summe der J_h -Komponenten/Summe der J_v -Komponenten).

Zwischen den drei Δ -Grössen besteht ein Zusammenhang. *Krishnan* hat nämlich beobachtet, dass die Intensitäten der beiden mittleren Komponenten immer einander gleich sind,

$$V_h = H_v$$

welcher Art auch das streuende Medium sein möge, und hat dafür auch eine theoretische Begründung gegeben²⁾. Durch Einführung dieser Beziehung in (10) folgt dann

$$\Delta_U = \frac{1 + \Delta_H}{1 + 1/\Delta_V} \quad (11)$$

Die Richtigkeit dieser Beziehung ist von *Gans* bestritten worden³⁾. Er fordert aus theoretischen Überlegungen, dass $V_h = H_h$ ⁴⁾ sein soll und erhält dann die Formel

$$\frac{1}{\Delta_U} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Delta_V} + \frac{1}{\Delta_H} \right)$$

Die Gültigkeit dieser Forderung wird aber sowohl durch *Krishnan's* wie durch meine Beobachtungen widerlegt, welche die Gleichheit von V_h und H_v und die Verschiedenheit von V_h und H_h zeigen. Die *Gans'sche* Formel gibt auch in der Tat bei extremen Werten von Δ_H völlig falsche Werte für Δ_U .

Die Aussagen der *Mie'schen* Theorie für isotrope kugelförmige Teilchen lauten nun:

1) Die beiden Mittelkomponenten sind immer = 0, also $\Delta_V = 0$ und $\Delta_H = \infty$.

2) Die Komponente H_h ist bei kleinen Teilchen ebenfalls = 0, wächst aber mit zunehmendem Durchmesser. $\Delta_U = H_h/V_v$ ist also ein Mass für die Teilchengrösse.

¹⁾ *Krishnan* versteht unter ρ_h das Inverse, also H_v/H_h .

²⁾ Proc. Ind. Ac. Sc. I, 782 (1935).

³⁾ Phys. Z. 38, 625 (1937).

⁴⁾ In der Arbeit steht zwar $H_v = H_h$, doch ist das nach dem Sinn des Textes offenbar ein Druckfehler und würde auch nicht zu der *Gans'schen* Formel führen.

Im allgemeinen Fall (Auftreten von V_h und H_v) gilt, dass für $d \ll \lambda$ die Grösse $\Delta_H = 1$ ist und für $d \sim \lambda$ grösser als 1 wird. Hier ist also auch Δ_H ein Mass für die Teilchengrösse, was hauptsächlich von den indischen Autoren zu interessanten Schlüssen benutzt wurde.

Gans hat nämlich schon gezeigt, dass für $d \ll \lambda$ allgemein $\Theta_U = 2 \Theta_V$ ist, oder damit gleichbedeutend

$$\Delta_U = \frac{2 \Delta_V}{1 + \Delta_V} \quad (12)$$

Daraus folgt durch Vergleich mit (11) $\Delta_H = 1$. Die drei untern Komponenten der Fig. 2b sind also alle gleich (im *Rayleigh'schen* Fall = 0). Bei kleinen Teilchen ist daher eine Messung von Δ_V gleichwertig mit einer solchen von Δ_U . Ob die Bedingung $d \ll \lambda$ in einem gegebenen Fall erfüllt ist, lässt sich jedoch ausser durch Messung von Δ_H auch durch Prüfung der Beziehung (12) entscheiden, oder, was dasselbe bedeutet, durch Berechnung von Δ_H aus Δ_U und Δ_V nach (11).

Aus den obigen Forderungen der *Mie'schen* Theorie geht hervor, dass das Auftreten der Mittelkomponenten V_h und H_v auf Abweichungen von der Kugelform oder auf innere Anisotropie schliessen lässt. Als Mass für solche Abweichungen kann Δ_V betrachtet werden, während Δ_U allein hierüber keine Auskunft mehr gibt, da ja die Komponente H_h auch bei isotropen Kugeln auftritt.

Wir haben im ersten Abschnitt gesehen, dass bei kleinen dielektrischen Teilchen die äussere Form einen sehr geringen Einfluss auf den Depolarisationsgrad hat, dass hierfür vielmehr die innere Anisotropie massgebend ist. Man darf wohl schliessen, dass diese Verhältnisse auch für grössere Teilchen in bezug auf Δ_V einigermassen erhalten bleiben, obwohl für solche die Theorie noch nicht durchgeführt ist. Die Abbiegung der Feldlinien durch ein isotropes Ellipsoid (Fig. 1) hängt nämlich nur vom Brechungsindex und Achsenverhältnis, dagegen nicht von der absoluten Grösse ab. Die Formdepolarisation wird also auch bei grösseren Teilchen klein bleiben. (Experimentelle Belege in einer folgenden Mitteilung.) Aus dem Wert von Δ_V kann wieder in erster Linie nicht auf die Form, sondern auf die innere Anisotropie geschlossen werden. Δ_U dagegen ist ausser von der Anisotropie (Komponente V_h) auch stark von der Grösse abhängig (Komponente H_h).

Das Zustandekommen der Komponente H_h bei grösseren isotropen dielektrischen Kugeln kann man sich folgendermassen klar machen:

Die Streustrahlung einer grösseren Kugel kann nach *Mie* als Überlagerung verschiedener Multipolstrahlungen¹⁾ aufgefasst werden, deren erste die Dipolstrahlung ist.

¹⁾ In der *Mie'schen* Theorie setzt sich jede einzelne Multipolstrahlung aus einer „elektrischen“ und einer „magnetischen Partialwelle“ zusammen. Diese Trennung hat jedoch nur für die mathematische Behandlung Bedeutung.

Sie ist bei kleinen Kugeln allein vorhanden und herrscht auch bei grösseren noch vor. Die zweite ist die Quadrupolstrahlung. Ebenso wie der von der Lichtwelle induzierte Dipol aufzufassen ist als ein periodisches Auftreten von zwei entgegengesetzten Ladungen in Richtung des äusseren Feldes, ist ein Quadrupol ein Gebilde aus einem Paar solcher Dipole in Gegenphase. Fig. 3 zeigt schematisch, wie eine solche Schwingungsform zustande kommt, sobald der Kugeldurchmesser nicht mehr klein gegen die Wellenlänge

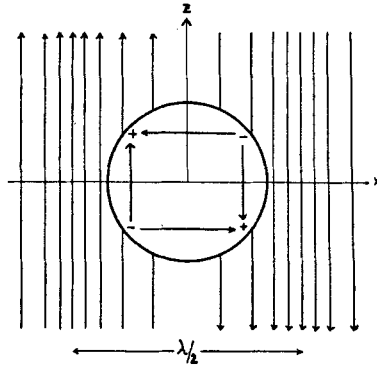


Fig. 3.

Induzierter Quadrupol.

x = Strahlrichtung.

z = Richtung des elektrischen Primärvektors.

des erregenden Lichtes ist. Am „vorderen“ und „hinteren“ Ende der Kugel herrschen nämlich dann äussere Feldstärken verschiedener Grösse und Phase, deren Kraftlinienbild in Fig. 3 für einen bestimmten Augenblick gezeichnet ist. Der induzierte Quadrupol liegt bei Erregung mit polarisiertem Licht in der Ebene des elektrischen Vektors und der Strahlrichtung. Senkrecht zu dieser Ebene strahlt er nichts aus. (Die beiden Dipole sind genau in Gegenphase.) Von z aus gesehen (Fig. 3) haben jedoch der „obere“ und „untere“ Dipol eine Phasendifferenz von $\lambda/2$ plus einer Grösse, die etwa dem Kugeldurchmesser entspricht. Wenn daher $d \sim \lambda$ wird, so tritt in Richtung z Strahlung auf¹⁾, und zwar liegt ihr elektrischer Vektor parallel zur Primärstrahlrichtung. Sie hat also die Eigenschaften der Komponente H_h .

Die Intensität der Quadrupolstrahlung geht mit λ^{-8} . Bei Bestrahlung mit weissem Licht wird also die Komponente H_h relativ noch mehr blaues Licht enthalten als V_v , welches ja mit λ^{-4} geht. Es ist das schon von *Tyndall* und *Rayleigh* an wachsenden Schwefelteilchen beobachtete „Restblau“, welches nach dem Gesagten also auftritt, sobald der Teilchendurchmesser mit der Wellenlänge vergleichbar wird. Wenn die Teilchengrösse weiter wächst, geht es dann wegen des Hinzukommens höherer Multipolstrahlungen allmählich in Weiss über.

Kriterien für die Teilchengrösse. Das *Rayleigh'sche* Gesetz gilt unter der Voraussetzung $d \ll \lambda$. Es fragt sich, bei welcher Teilchengrösse die Grenze seiner Gültigkeit liegt, wobei aber diese Grenze für die verschiedenen in (1) auftretenden Faktoren nicht dieselbe zu sein braucht. Demgemäss gibt es ausser

¹⁾ Nach Tabelle 1 wird sie etwa von $d = \lambda/4$ an merklich.

- 1) $\Delta_U > 0$ noch drei weitere Kriterien, nämlich
- 2) Abweichungen vom λ^{-4} -Gesetz,
- 3) Abweichungen vom V^2 -Gesetz,
- 4) Abweichungen von der symmetrischen Intensitätsverteilung der nach vorwärts und rückwärts gestreuten Strahlung, wie sie die *Rayleigh'sche* Theorie fordert. Dies ist der sogenannte *Mie-Effekt*: gröbere Teilchen strahlen stärker nach vorn (in der Strahlrichtung) als nach hinten.

Für dielektrische Kugeln lassen sich nun hierüber aus den *Blumer'schen* Rechnungen¹⁾ die in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellten Angaben gewinnen.

Tabelle 1.

$\frac{\pi n_0 d}{\lambda}$	Δ_U	$J(0^\circ)/J(180^\circ)$	$J(90^\circ)/V^2$	$d(\mu\mu)$
0	0	1,00	1,00	0
0,3	0	1,00	1,00	43
0,4	0	1,15	0,97	57
0,5	0	1,56	1,28	71
0,6	< 0,0001	1,57	1,28	86
0,8	< 0,001	1,73	0,87	115
1,0	0,014	11,8	1,45	143
1,2	0,013	16,5	1,01	172
1,6	0,013	19,5	0,37	229
2,0	0,125	214	0,16	286

Tabelle 2.

$d(\mu\mu)$	$\frac{\log(J_1/J_2)}{\log(\lambda_2/\lambda_1)}$
0	4,0
50	4,0
100	2,8
200	0,5
$\lambda_1 = 393 \mu\mu$	
$\lambda_2 = 524 \mu\mu$	

Die Tabellen sind für einen relativen Brechungsindex Teilchen/-Aussenmedium n von 1,25 gegeben. Spalte 3 von Tabelle 1 gibt das Verhältnis der in der Strahlrichtung und gegen dieselbe gestreuten Intensitäten (*Mie-Effekt*)²⁾. Spalte 4 enthält den Wert des Verhältnisses $J(90^\circ)/V^2$ bezogen auf seinen Wert bei unendlich kleinen Teilchen. In Spalte 5 finden sich die zugehörigen Teilchendurchmesser für Licht der Wellenlänge $500 \mu\mu$ und $n_0 = 1,33$ (Wasser). In Tabelle 2 gibt die zweite Spalte den Exponenten x , welcher bei der Bildung des Intensitätsverhältnisses für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 in der Form $(J_1/J_2) = (\lambda_2/\lambda_1)^x$ auftritt. Es ist also $x = \log(J_1/J_2)/\log(\lambda_2/\lambda_1)$. Die Tabelle bezieht sich auf die unter 90° gestreuten Intensitäten.

Man sieht daraus, dass der *Mie-Effekt* und Abweichungen vom λ^{-4} -Gesetz wesentlich früher auftreten als ein endlicher (messbarer) Δ_U -Wert, nämlich bei ca. $70 \mu\mu$ Teilchendurchmesser, während Δ_U erst etwa von $120 \mu\mu$ an messbar von 0 verschieden ist. Ein *starker*

¹⁾ l. c.

²⁾ Kürzlich sind weitere Berechnungen (für $n = 1,44$) von *Engelhard* und *Friess* mitgeteilt worden, Koll. Z. **81**, 129 (1937).

Mie-Effekt tritt allerdings auch erst bei dieser Teilchengrösse auf. Abweichungen vom V^2 -Gesetz dagegen beginnen erst etwa bei $d = 200 \mu\mu$. Für eine qualitative Beurteilung kann man also etwa sagen, dass kugelige Teilchen vom relativen Brechungsindex 1,25 von einem Durchmesser von ca. $100 \mu\mu$ an Abweichungen vom *Rayleigh*'schen Gesetz zeigen werden, die sich in einem endlichen Depolarisationsgrad, *Mie*-Effekt und Umschlag der Farbe des Streulichtes von blau-violett nach weiss äussern.

Der plötzliche Anstieg des Depolarisationsgrades bei $\pi n_0 d/\lambda = 1,0$ rührt übrigens im wesentlichen daher, dass das Polarisationsmaximum nicht mehr bei 90° liegt, sondern sich allmählich nach rückwärts (gegen den einfallenden Strahl hin) verschiebt. In diesem Maximum selber ist Δ_U noch wesentlich kleiner (ca. $0,003$)¹⁾.

Aus den *Blumer*'schen Rechnungen erhält man weiterhin das interessante Ergebnis, dass der Exponent z des in der Form

$$J = kV^z$$

geschriebenen Intensitätsgesetzes sich mit wachsender Teilchengrösse nicht kontinuierlich ändert, sondern bei $(\pi n_0 d/\lambda) = 1,0$ ziemlich plötzlich von 2 nach 0,8 umschlägt. Dieser Wert wird dann bis zu der grössten von *Blumer* berücksichtigten Teilchengrösse, nämlich $(\pi n_0 d/\lambda) = 8$, beibehalten. In Fig. 4 ist $\log J(90^\circ)$ gegen $\log (\pi n_0 d/\lambda)^3$ (für die Reihe mit $n = 1,25$) aufgetragen; das letztere Argument entspricht dem Volumen. z ist also die Neigung der Kurve. Man sieht den merkwürdig geradlinigen Verlauf der beiden Äste und den scharfen Knick beim Abszissenwert 0, d. h. $(\pi n_0 d/\lambda) = 1$.

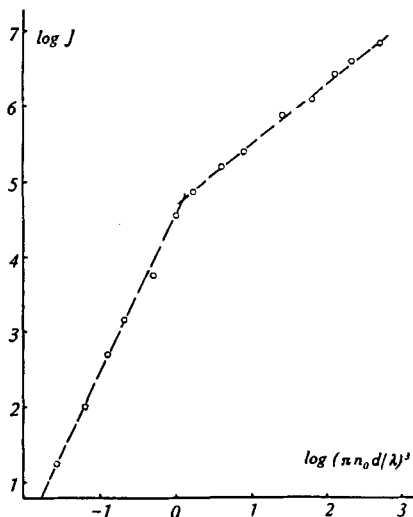


Fig. 4.

¹⁾ Berechnungen über den Depolarisationsgrad grösserer Teilchen auch bei *M. A. Schirmann*, *Ann. Physik* **59**, 493 (1919).

III. Einfluss der Konzentration auf den Depolarisationsgrad.

Bei Kolloiden beobachtet man im allgemeinen, dass der Depolarisationsgrad mit sinkender Konzentration abnimmt und sich bei grosser Verdünnung einem Grenzwert nähert. Diese Erscheinung ist von *Gans*¹⁾ so erklärt worden, dass sich jedes streuende Teilchen ausser in dem Feld der Lichtwelle noch in dem „molekularen Feld“ der in den andern Teilchen induzierten Dipolmomente befindet; dieses letztere Feld ruft in dem betrachteten Teilchen ein Zusatzmoment hervor, das dem äussern Feld im allgemeinen nicht parallel ist und daher auch einen Beitrag zu der Komponente J_h liefert. Der Einfluss des molekularen Feldes muss bei grosser Verdünnung verschwinden, dort bleibt nur die vom Einzelteilchen hervorge-rufene Depolarisation Θ_0 . *Gans* hat für die Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Konzentration eine Formel gegeben (s. w. u.), welche z.B. von *Isnardi*²⁾, *Lange*³⁾, *Wöhlisch*⁴⁾ u. a. zur Berechnung des Grenzwertes Θ_0 herangezogen worden ist. Wir werden jedoch im folgenden zeigen, dass gerade bei stark streuenden Kolloiden, wo Δ besonders konzentrationsabhängig ist (Gummigutt, Paraffin, Eiweisse) die Ursache dieser Abhängigkeit wahrscheinlich nicht das molekulare Feld, sondern die Mehrfachstreuung des Lichtes in der Lösung ist. Die Rolle der Mehrfachstreuung (sekundäre Streuung des Primärstreulichtes in der Lösung selbst) bei Δ -Messungen wurde von *Rousset*⁵⁾ erkannt, der damit das Ansteigen von Δ_V bei binären Flüssigkeits-Gemischen kurz vor der Entmischung erklärte. Er berechnete die Sekundärstreuung in einer Lösung, durch welche ein begrenzter Lichtstrahl geht, und zeigte, dass bei grosser Streuintensität ein Anwachsen von Δ_V und Δ_H zu erwarten ist, während Δ_V gegen 0 geht⁶⁾.

Eigene Versuche mit Paraffin- und Gummiguttsohlen, die wegen des ähnlichen optischen Verhaltens als Modelle für Eiweisslösungen betrachtet werden können, führten nun zu dem Ergebnis, dass bei höheren Konzentrationen gerade die von *Rousset* beschriebenen Erscheinungen auftreten. (Abnehmen von Δ_V und Wachsen von Δ_H .) Dieses Ergebnis wird aber nur bei geeigneter Versuchstechnik erhalten, da die gefundenen Δ -Werte in sehr starkem Mass von der optischen Anordnung abhängen. Das Ansteigen von Δ_V mit der Konzentration, welches von verschiedenen Autoren gefunden wurde, und

¹⁾ Ann. Physik **62**, 331 (1920).

³⁾ Z. physikal. Ch. **132**, 1 (1928).

²⁾ Ann. Physik **62**, 573 (1920).

⁴⁾ Bioch. Z. **284**, 353 (1936).

⁵⁾ Ann. physique **5**, 5 (1936).

Beim Himmelslicht ist schon lange bekannt, dass dessen starke Depolarisation auf Mehrfachstreuung beruht. Siehe z. B. *Jensen*, Hdb. d. Physik **19**, 70 (1928).

⁶⁾ *Krishnan* ist allerdings der Ansicht, dass gerade im Fall der binären Gemische die *Rousset*'sche Erklärung durch Mehrfachstreuung nicht zutrifft. (Proc. Ind. Ac. Sc. [A] **5**, 577 (1937).)

welches den Forderungen der *Gans'schen* Theorie entsprechen würde ($\Theta_V = 2 \Theta_V$), kommt nach unserer Ansicht ausschliesslich durch eine ungeeignete Methodik zustande und hat mit der Wirkung des molekularen Feldes nichts zu tun. (Näheres hierüber in einer folgenden Mitteilung.)

Aber auch die folgende Abschätzung mit Hilfe der *Gans'schen* Theorie selber zeigt, dass bei dielektrischen Kolloiden eine Depolarisation durch das molekulare Feld bei kleinen Konzentrationen kaum in Betracht kommt.

Gans leitete auf Grund der oben beschriebenen Modellvorstellung des molekularen Feldes für kleine dielektrische Rotationsellipsoide ($d \ll \lambda$) folgende Beziehung ab:

$$\frac{\Theta - \Theta_0}{1 + \frac{2}{3} \Theta} = \frac{8 \pi N (\alpha_1^2 + 2 \alpha_2^2)}{15 s^3 n_0^4}, \quad (13)$$

wo Θ für Θ_V steht und s der kleinste mögliche Mittelpunktsabstand zweier Teilchen ist. Für kugelförmige Teilchen ($\Theta_0 = 0, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$) geht dies in

$$\frac{\Theta}{1 + \frac{2}{3} \Theta} = \frac{8 \pi N \alpha^2}{5 s^3 n_0^4} \quad (14)$$

über.

Zur bequemen Abschätzung bringen wir (14) noch in eine andere Form, indem wir den Wert α aus (7) einsetzen und die Beziehungen $s^3 = V$ (der Einfachheit halber Würfel statt Kugeln) und $VN = c/\rho$ benutzen, worin ρ die Dichte der Teilchen, c ihre Konzentration in g/cm^3 bedeutet. Man erhält dann

$$\frac{\Theta}{1 + \frac{2}{3} \Theta} = \frac{9}{10 \pi} \frac{c}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (15)$$

Es ist bemerkenswert, dass hier die Teilchengrösse überhaupt nicht mehr eingeht, sondern nur die streuende Masse.

Für organische Substanzen ist $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \sim 0,3$. Der grösste Wert von (15) wird für ein Kolloid erreicht, das „nur aus Teilchen besteht“, nämlich einen homogenen Körper, wo $c = \rho$ wird. Die rechte Seite und damit auch Θ selber wird dann $\sim 10^{-2}$, was beispielsweise für eine „Kugelflüssigkeit“ wie Tetrachlorkohlenstoff die richtige Grössenordnung ist. ($\Delta_V = 0,05$ gemessen¹⁾). Für ein Kolloid jedoch, dessen Konzentration $0,01 \text{ g/cm}^3$ beträgt, also z. B. eine 1-proz. Eiweisslösung, wird der Ausdruck $\sim 10^{-4}$, also auch $\Theta - \Theta_0$ von dieser Grössenordnung²⁾. (Dabei ist noch nicht berücksichtigt, dass auch n beträchtlich kleiner ist.) Das heisst aber, dass nach dieser Theorie

¹⁾ In Flüssigkeiten von anisotropen Molekeln rührt der Hauptanteil der Depolarisation von den Anisotropieschwankungen her (Abweichungen der räumlichen Verteilung der Molekelachsen von der Isotropie).

²⁾ Dementsprechend ist auch bei Gasen festgestellt worden, dass ein Einfluss des Druckes auf Δ bis zu 10 Atmosphären nicht vorhanden ist. *Volkman*, Ann. Physik **24**, 457 (1935.)

der Depolarisationsgrad einer 1-proz. Lösung sich von demjenigen einer hochverdünnten kaum messbar unterscheiden sollte. Insbesondere sollte das auch bei den von uns hergestellten Paraffinsolen der Fall sein, da die Konzentration hier noch wesentlich kleiner war.

Wir kommen im ganzen zu dem Schluss, dass die Veränderlichkeit des Depolarisationsgrades in verdünnten kolloiden Lösungen keine Wirkung des molekularen Feldes, sondern eine solche der Mehrfachstreuung ist und daher nicht direkt von der Konzentration abhängt, sondern von der Intensität des Streulichtes.

Die Ermittlung von Θ_0 -Werten durch Extrapolation der durch 2 Punkte bestimmten Gans'schen Θ/c -Kurve nach $c = 0$ (*Lange, Wöhlisch*) ist daher sehr unsicher, ganz abgesehen von den Komplikationen, die bei kleinen Konzentrationen durch die Streuung des Lösungsmittels selber hinzukommen (*Wöhlisch*). Ein zuverlässiger Δ_0 -Wert lässt sich jedoch experimentell ermitteln, indem man die Lösung so weit verdünnt, dass die unmittelbare Umgebung des Primärstrahls praktisch dunkel erscheint. Die Ausschaltung der Mehrfachstreuung kann an der Konstanz von Δ_U und Δ_V bei weiterer Verdünnung geprüft werden.

Auf ähnliche Weise wie (15) kann man aus (13) auch eine Abschätzungsformel für nichtkugelige Teilchen erhalten. Wenn die Teilchen Stäbe der Dicke b und Länge l sind, so erhält man (indem man $s = b$, also $V = s^3 \cdot l/b$ setzt):

$$\frac{\Theta - \Theta_0}{1 + \frac{2}{3}\Theta} = \frac{9}{10\pi} \frac{c}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{l}{b}. \quad (16)$$

Dabei ist allerdings statt des Mittels der α_i^2 das Quadrat des Mittels der α_i genommen worden, was jedoch bei nicht zu verschiedenen α_i -Werten keinen grossen Fehler bedingt.

Formel (16) erlaubt also im Prinzip eine Formbestimmung der Teilchen l/b aus der Konzentrationsabhängigkeit von Θ , wofern dieselbe nicht von Mehrfachstreuung herrührt.

Wir wollen die durch das molekulare Feld bewirkte Depolarisation als Konzentrationsdepolarisation bezeichnen, den Einfluss der Mehrfachstreuung als Nebelwirkung.

IV. Intensitätsfragen.

Die *Rayleigh'sche* Intensitätsformel (1) für Kugeln lässt sich durch Einführen von α aus (7) folgendermassen schreiben:

$$J = \frac{128 \pi^5 N J_0}{3 \lambda^4} \alpha^2. \quad (17)$$

Für nichtkugelige Teilchen erhält man in analoger Weise aus der allgemeineren Theorie¹⁾:

$$J = \frac{128 \pi^5 N J_0}{3 \lambda^4} \cdot \frac{1}{3} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) \quad (18)$$

¹⁾ Siehe *Born, Optik*.

Mit Hilfe dieser Formeln lässt sich z. B. berechnen, wie sich die Streuintensitäten zweier isotroper Teilchen gleichen Volumens verhalten, von denen eines kugelförmig und das andere ein unendlich dünnes Stäbchen ist¹⁾. Wir wählen als Beispiel wieder Teilchen vom relativen Index 1,13 und finden aus (6) mit $P_1 = 0$, $P_2 = P_3 = 2\pi$

$$\frac{J(\text{Stäbchen})}{J(\text{Kugel})} = 1,01$$

Im Bereich $d \ll \lambda$ hat also eine Formänderung der Teilchen wie auf den Depolarisationsgrad, so auch auf die Intensität einen sehr geringen Einfluss.

Dasselbe ist auch im Bereich $d \sim \lambda$ zu erwarten, wie aus der Konstanz des Exponenten von V nach Fig. 4 zu schliessen ist. Wenn dagegen eine Kugel von der Grenzgrösse der beiden Bereiche zu einem Stäbchen ausgezogen wird, so ist eine Abnahme von J zu erwarten, da das Wachsen von J im Bereich $(\pi n_0 d/\lambda) > 1$ die Abnahme im Bereich < 1 nicht mehr wettmacht.

Aus (17) lässt sich weiterhin schliessen, dass im Bereich $d \ll \lambda$ eine Volumänderung eines Teilchens bei gleichbleibender Masse keinen Einfluss auf die Streuintensität hat. Das *Lorentz-Lorenz'sche* Gesetz besagt nämlich, dass die Grösse α für ein Teilchen eine Konstante ist, insbesondere unabhängig von der Dichte (Aggregatzustand). Bei Volumänderung ändert sich der Brechungsindex gerade so, dass der Ausdruck (7) konstant bleibt. Daraus lässt sich schliessen, dass z. B. die Quellung eines Teilchens in einem „homogenen“ Medium (d. h. einem solchen von vernachlässigbarer Eigenstreuung) keine Intensitätsänderung der Streuung nach sich zieht.

Dies gilt jedoch nicht mehr im Bereich $d \sim \lambda$. Hier nimmt nämlich J langsamer als mit V^2 zu. Das *Lorentz-Lorenz'sche* Gesetz gilt natürlich für jede Teilchengrösse. Bei einer Teilchen-„Verdünnung“ wird also die Abnahme von J , welche durch den kleineren Brechungsindex bedingt ist, durch die Zunahme von V nicht mehr wettgemacht; hier muss die Intensität bei Quellung abnehmen.

Mischungsformel. Es soll der Depolarisationsgrad für ein System berechnet werden, welches aus zwei verschiedenen Teilchensorten besteht. Die Depolarisationsgrade der beiden Anteile seien

$$A_1 = \frac{J_h^1}{J_v^1}, \quad A_2 = \frac{J_h^2}{J_v^2},$$

ihre Intensitäten

$$J_1 = J_h^1 + J_v^1, \quad J_2 = J_h^2 + J_v^2.$$

Der Depolarisationsgrad der Mischung ist als

$$A_M = \frac{J_h^1 + J_h^2}{J_v^1 + J_v^2} \tag{19}$$

¹⁾ Eine entsprechende Rechnung bei *Jsnardi*, Ann. Physik **62**, 573 (1920).

anzusetzen, ganz analog dem Ansatz (10). Indem man rechts die Grössen $\Delta_1, \Delta_2, J_1, J_2$ einführt, gelangt man zu der Formel

$$\Delta_M = \frac{\Delta_1 J_1 (1 + \Delta_2) + \Delta_2 J_2 (1 + \Delta_1)}{J_1 (1 + \Delta_2) + J_2 (1 + \Delta_1)} \quad (20)$$

oder nach Δ_1 aufgelöst:

$$\Delta_1 = \frac{\Delta_M J_M (1 + \Delta_2) - \Delta_2 J_2 (1 + \Delta_M)}{J_M (1 + \Delta_2) - J_2 (1 + \Delta_M)} \quad (21)$$

worin $J_M = J_1 + J_2$ die Intensität der Mischung bedeutet.

Diese Ableitung gilt auch für den Fall, dass der eine Anteil das Lösungsmittel selber ist. Es kann also auf diese Weise die Mitwirkung der Eigenstreuung des Lösungsmittels zum Depolarisationsgrad berücksichtigt werden. Gleichung (21) würde beispielsweise den Depolarisationsgrad der suspendierten Teilchen zu berechnen gestatten, falls die relativen Intensitäten von Lösung und reinem Lösungsmittel und der Δ -Wert des letzteren bekannt sind.

Wöhlisch¹⁾ hat kürzlich eine ähnliche Formel angegeben. Er ging vom Ansatz aus:

$$\Theta_M = \frac{\Theta_1 J_1 + \Theta_2 J_2}{J_1 + J_2}$$

d. h. er nahm das Mittel aus den Θ -Werten der Komponenten unter Verwendung der J -Werte als Gewichtungsfaktoren. Dieser Ansatz ist jedoch physikalisch nicht ganz korrekt. Auch bei Ersetzung von Θ durch Δ stimmt er mit (20) nicht überein. Bei kleinen Δ -Werten ist der Unterschied allerdings gering.

Zusammenfassung.

I. Bezüglich der Lichtstreuung an Teilchen, die klein gegen die Lichtwellenlänge sind ($d \ll \lambda$), gilt:

1) Für kugelige isotrope Teilchen ist der Depolarisationsgrad $\Delta = 0$ (*Rayleigh*).

2) Für nichtkugelige isotrope Teilchen kann Δ nur bei stark absorbierenden Stoffen beträchtliche Werte annehmen, während sein Wert bei dielektrischen Kolloiden auch für extrem nichtkugelige Teilchenform höchstens die Grössenordnung 10^{-3} erreicht. (Theorie von *Gans*.)

3) Grössere Werte von Δ bei dielektrischen Kolloiden kommen durch innere Anisotropie der Teilchen zustande. Bei Molekeln überwiegt dieser Einfluss.

4) Aus dem Wert von Δ kann daher bei dielektrischen Teilchen im allgemeinen nicht auf die Form, oft aber auf die Anisotropie geschlossen werden.

5) Der Depolarisationsgrad ist unabhängig von der Teilchengrösse.

6) Für die Fälle 2) und 3) werden die Bezeichnungen Formdepolarisation und Eigendepolarisation vorgeschlagen.

¹⁾ Bioch. Z. 294, 145 (1937).

II. Für dielektrische Teilchen, deren Durchmesser vergleichbar mit der Wellenlänge ist ($d \sim \lambda$), gilt:

1) Bei kugeligen isotropen Teilchen haben die Depolarisationsgrade bei Einstrahlung mit vertikal bzw. horizontal polarisiertem Licht die Werte $\Delta_V = 0$ und $\Delta_H = \infty$. Der Wert von Δ_V (unpolarisiertes Licht) ist ein Mass für die Grösse der Teilchen. (Theorie von *Mie*.)

2) Δ_V ist ein Mass für Abweichungen von der Kugelgestalt und Isotropie. Für dielektrische Teilchen ist zu erwarten, dass Abweichung von der Kugelform einen geringeren Einfluss auf Δ_V hat als innere Anisotropie.

3) Es gilt allgemein für jedes lichtstreuende System:

$$\Delta_V = \frac{1 + \Delta_H}{1 + 1/\Delta_V} \quad (\text{Krishnan-Beziehung}).$$

4) Für kleine Teilchen ($d \ll \lambda$) gilt

$$\Delta_V = \frac{2 \Delta_V}{1 + \Delta_V},$$

daher $\Delta_H = 1$ (*Gans*).

5) Kriterien für das Vorliegen grösserer Teilchen sind:

- a) Abweichungen von den Beziehungen unter 4).
- b) Abweichungen vom *Rayleigh*'schen λ^{-4} -Gesetz.
- c) Abweichungen von der symmetrischen Intensitätsverteilung der nach vorwärts und rückwärts gestreuten Strahlung (*Mie*-Effekt).
- d) Abweichungen der Intensität vom V^2 -Gesetz.

Für dielektrische Kugeln vom relativen Brechungsindex 1,25 und $\lambda = 500 \mu\mu$ beginnt a) bei einem Durchmesser von ca. 120 $\mu\mu$, b) und c) bei ca. 70 $\mu\mu$, d) bei 200 $\mu\mu$ (*Blumer*).

III. 1) Als Ursachen der Konzentrationsabhängigkeit von Δ sind zu unterscheiden:

- a) das molekulare Feld: Beeinflussung der in den Teilchen induzierten Momente durch benachbarte Teilchen (Konzentrationsdepolarisation).
- b) Depolarisation durch Mehrfachstreuung des Lichtes (Nebelwirkung).

2) Eine Abschätzung mit Hilfe der *Gans*'schen Theorie zeigt, dass der Einfluss des molekularen Feldes bei verdünnten dielektrischen Kolloiden im allgemeinen zu vernachlässigen ist. Mehrfachstreuung äussert sich darin, dass mit steigender Konzentration Δ_H zu- und Δ_V abnimmt (*Rousset*).

3) Für dielektrische zylinderförmige Teilchen lässt sich aus der *Gans*'schen Theorie eine Formel ableiten, wonach die Form der Teilchen aus der Konzentrationsabhängigkeit von Δ bestimmt wer-

den kann, wofern diese auf der Wirkung des molekularen Feldes beruht (Gl.16).

IV. 1) Formänderungen der Teilchen bei konstantem Volumen haben sowohl im Bereich $d \ll \lambda$ als $d \sim \lambda$ geringen Einfluss auf die Streuintensität.

2) Bei homogener Quellung der Teilchen ist im Bereich $d \ll \lambda$ keine Änderung, für $d \sim \lambda$ Abnahme der Intensität zu erwarten.

3) Es wird die Mischungsformel für den Depolarisationsgrad eines Systems angegeben, welches aus zwei Arten streuender Teilchen besteht (Gl. 20). Diese Formel kann zur Berücksichtigung der Eigenstreuung des Lösungsmittels Verwendung finden.

Hallerianum Bern
(Physiologisches Institut der Universität).

93. Über Reduktions-Reaktionen des p-Dinitro-benzols

von Ilse Antener.

(27. V. 38.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass Ketone und Aldehyde mit Dinitrobenzolen in Gegenwart von Natronlauge intensiv rote bis violette Farbtöne liefern. Bei Überschuss von Keton oder Aldehyd wurden rein violette Farbtöne erhalten. In gleicher Weise reagieren auch direkt reduzierende Zuckerarten sowie Arabinose und Xylose. Ascorbinsäure liefert wie die Zucker violette Farbtöne. Es wurde damals die Vermutung ausgesprochen, dass diese Färbungen der Reduktion des Dinitrobenzols im alkalischen Medium zuzuschreiben seien.

Zur Abklärung dieser Frage wurden zunächst die Reduktionsprodukte von p-Dinitrobenzol mit Methanol und metallischem Natrium zu fassen versucht.

Im alkalischen Medium werden Nitrokörper bekanntlich zu Azoxykörpern reduziert. Es bilden sich primär Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen, welche sich jedoch zu Azoxykörpern kondensieren. Diese Kondensation verläuft schneller als die weitere Reduktion. Nach *Gattermann*²⁾ lässt sich Nitrobenzol durch Reduktion mit Methylalkoholat zu Azoxybenzol reduzieren. Verläuft die Reduktion von p-Dinitrobenzol in ähnlicher Weise, so müsste man zum p,p'-Dinitro-azoxybenzol gelangen, wobei indessen zum vorneherein mit einer Störung durch die zweite Nitrogruppe zu rechnen war.

¹⁾ Mitt. 28 (1937).

²⁾ *Gattermann*, Die Praxis des org. Chemikers, IX. Aufl., 1909.