

Allyl-neo-tocopherol-allophanat entfärbt in Eisessiglösung Kaliumpermanganat momentan. Das freie Allyl-neo-tocopherol reduziert alkoholische Silbernitratlösung schon in der Kälte sofort.

*Crotyl-neo-tocopherol.*

Dieses Neo-tocopherol-derivat wurde in analoger Weise wie das Allyl-neo-tocopherol aus Neo-tocopherol und Crotylbromid bereitet. Seine Eigenschaften sind denen des Allyl-derivates ähnlich, nur zeigt das Allophanat weniger krystallinen Habitus als das des Allyl-derivates. Den Schmelzpunkt fanden wir bei einem Präparat bei 142°; es ist aber wahrscheinlich, dass sich dieser Schmelzpunkt durch weitere Reinigungsprozesse erhöhen lassen wird.

$C_{34}H_{56}N_2O_4$  Ber. C 73,36 H 10,14%  
Gef. „ 73,59 „ 10,15%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

111. Über die Lichtstreuung in Lösungen von Hochmolekularen<sup>1)</sup>

von W. Lotmar.

(23. V. 38.)

Einleitung.

In einer ersten Mitteilung (A)<sup>2)</sup> ist dargelegt worden, welche Schlüsse aus dem Depolarisationsgrad auf die Teilcheneigenschaften bei dielektrischen Kolloiden gezogen werden können. Diese Überlegungen sowie die hier wiedergegebenen Messungen knüpften ursprünglich an eine Arbeit von *Wöhlisch* und *Belonoschkin*<sup>3)</sup> an, in welcher der Depolarisationsgrad verschiedener Eiweisslösungen gemessen worden war. Es war dort insbesondere gefunden worden, dass Myosin einen relativ geringen  $\Delta$ -Wert gab (0,039). Von *v. Muralt* und *Edsall*<sup>4)</sup> war aber früher festgestellt worden, dass Myosin ausserordentlich starke Strömungsdoppelbrechung zeigt, woraus auf lang-

---

<sup>1)</sup> Mit Unterstützung der *Rockefeller Foundation* ausgeführt.

Vorläufige Mitteilungen in Verh. Freie Vereinigg. Schw. Physiologen, Juni 1937, und *Helv. Phys. Acta* **10**, 343 (1937).

<sup>2)</sup> *Helv.* **21**, 792 (1938). Unterdessen wurde von *H. Müller* gezeigt (*Proc. Roy. Soc. [A]* **166**, 425 (1938)), dass die von *Krishnan* aufgestellte Beziehung  $V_h = H_v$  theoretisch bei allen lichtstreuenden Systemen ausser bei optisch aktiven gilt. Die Bezeichnungsweise in dieser Arbeit unterscheidet sich von der unsrigen darin, dass in den Symbolen  $V_v, V_h, H_v, H_h$  grosse und kleine Buchstaben gerade vertauscht sind; dasselbe gilt für zwei kürzlich erschienene zusammenfassende Arbeiten von *Krishnan*, *Koll. Z.* **84**, 2 und 8 (1938). (Nachtrag bei der Korrektur).

<sup>3)</sup> *Bioch. Z.* **284**, 353 (1936).

<sup>4)</sup> *J. Biol. Chem.* **89**, 315; 351 (1930).

gestreckte Teilchen zu schliessen ist. Da nun *Wöhlisch* auf Grund der Arbeiten von *R. Gans*<sup>1)</sup> und *B. Lange*<sup>2)</sup> einen Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und Teilchengestalt annahm, so kam er zum Schluss, dass die Myosinfäden in einer nicht-strömenden Lösung wahrscheinlich kugelig aufgeknäuelst seien, eine Vorstellung, welche besonders von *W. Kuhn*<sup>3)</sup> für solche Lösungen entwickelt worden war. Dieses Bild stimmt jedoch nicht in allen Fällen mit den Vorstellungen überein, die man sich heute auf Grund eines beträchtlichen Materials<sup>4)</sup> von der Form hochmolekularer Kettenmolekeln in Lösung macht.

Obschon nun der von *Wöhlisch* angenommene Zusammenhang, wie in (A) gezeigt, für dielektrische Teilchen wie Eiweiss nicht besteht, so schien es doch andererseits von Interesse, einmal die Frage der Lichtstreuung in solchen Lösungen etwas allgemeiner zu untersuchen.

An bisherigen Untersuchungen der Lichtstreuung in Lösungen von Hochmolekularen seien ausser derjenigen von *Wöhlisch* und *Belonoschkin* noch folgende genannt:

*Krishnamurti*<sup>5)</sup> hat Intensität und Depolarisation des Streulichts von Gelatine-lösungen in Abhängigkeit vom  $p_H$  und Alter gemessen. Genaue Intensitätsmessungen am selben System wurden später von *Duclaux*<sup>6)</sup> beschrieben. Arbeiten über verschiedene andere Eiweisslösungen stammen von *Ettisch*, *Sachsse* und *Lange*<sup>7)</sup>, von *Subbaramajah*<sup>8)</sup> ( $\Delta_T$  und  $\Delta_V$ -Messungen), *Holwerda*<sup>9)</sup> (Casein) und von *Wöhlisch* und *Krafft*<sup>10)</sup> (Verfolgung der Fibrinbildung im Serum). Insbesondere sei aber eine Arbeit von *Putzeys* und *Brosteaux*<sup>11)</sup> genannt, in welcher sehr sorgfältige Intensitätsmessungen an Lösungen von Ovalbumin, Amandin, Excelsin und Hämocyanin beschrieben werden. Das Ergebnis war, dass diese Eiweisse in bezug auf die Teilchengrösse sehr genau das *Rayleigh'sche* Gesetz befolgen. In derselben Arbeit sind auch Angaben über die Depolarisationsgrade dieser Lösungen zu finden.

Von Arbeiten über andere Hochmolekulare (Cellulosederivate und andere Nicht-eiweisse) ist hauptsächlich eine Untersuchung von *Herzog*, *Kratky* und *Petertil*<sup>12)</sup> zu nennen, in welcher ein eigentümlicher „Schüttel-effekt“ gefunden wurde, nämlich die Erscheinung, dass  $\Delta_V$  nach kräftigem Schütteln solcher Lösungen einen grösseren Wert zeigte, als wenn sie längere Zeit ruhig gestanden hatten.

Wir werden auf die einzelnen Arbeiten bei Besprechung unserer Ergebnisse näher eingehen.

<sup>1)</sup> Ann. Physik **62**, 331 (1920); **65**, 97 (1921).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. **132**, 1 (1928).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. [A] **161**, 427 (1932).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. *R. Signer* und *P. v. Tavel*, Helv. **21**, 535 (1938). *Eirich* und *Mark*, Ergebn. ex. Naturw. **15**, 1 (1936).

<sup>5)</sup> Proc. Roy. Soc. [A] **129**, 490 (1930).

<sup>6)</sup> J. chim. phys. **30**, 213 (1930).

<sup>7)</sup> Bioch. Z. **230**, 93 (1931).

<sup>8)</sup> Proc. Ind. Ac. Sc. **5**, 128, 138 (1937).

<sup>9)</sup> R. **50**, 601 (1931); Vereen. Expl. Proefzuivelbord. Hoorn, 31 (1931).

<sup>10)</sup> Pflüger's Arch. **238**, 41 (1936).

<sup>11)</sup> Faraday **31**, 1314 (1935).

<sup>12)</sup> Faraday **29**, 60 (1933).

Die vorliegende Untersuchung soll einen Überblick über die Verhältnisse bei der Lichtstreuung in verschiedenartigen dielektrischen Kolloiden geben und zugleich Beispiele zu den theoretischen Betrachtungen von (A) bringen. Ausserdem wurde ein Vergleich verschiedener Messmethoden für den Depolarisationsgrad durchgeführt, wobei sich zeigte, dass die Verwendung des Polarisationsphotometers von *Martens* im allgemeinen ungeeignet ist.

Am Schluss werden noch einige Überlegungen und Messungen gebracht, die sich mit der Frage der Streuintensität in Lösungen von Hochmolekularen befassen. Diese Frage scheint mit den von *W. Haller*<sup>1)</sup> und *K. H. Meyer*<sup>2)</sup> entwickelten Hypothesen zur Erklärung der hohen Quellungsdrucke derartiger Lösungen in Zusammenhang gebracht werden zu können. Es waren dazu vergleichende Intensitätsmessungen erforderlich, welche im Abschnitt VII besprochen werden. Zunächst sei die Apparatur zur Messung des Depolarisationsgrades beschrieben. Es wurde die Methode von *Cornu* angewendet, bei welcher das Streulichtfeld in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilbilder zerlegt wird, die durch einen Nicol betrachtet und durch Drehung desselben auf gleiche Helligkeit gebracht werden.

### I. Apparatur.

1) Optik. Als Lichtquelle diente ein Bogen von 3—5 Ampère zwischen Dochtkohlen. Er wurde durch einen guten Anastigmaten (Kinostigmat von *Ernemann*) in das Streugefäss abgebildet. Später wurde der Bogen auch gelegentlich, insbesondere zur Herstellung der Photographien (Tafel 1) erst mittels Kondensor auf eine rechteckige Blende geworfen und diese ins Gefäss abgebildet. Vor der Abbildungslinse war ein *Schott'sches* Wärmefilter eingeschaltet. Zwischen ihr und dem Streugefäss befand sich der Polarisator und eine variable Blende. Die Küvette trug am Eintrittsfenster eine den Strahl begrenzende Blende, ausser wenn mit Spaltabbildung gearbeitet wurde. Die Bildverdoppelung des Streulichtkegels geschah durch ein gutes *Wollaston-Prisma* aus Quarz mit einem Verdoppelungswinkel von 33'. Der Analysator war ein *Glan'sches* Prisma bester Qualität. *Wollaston* und Analysator sassen auf grossen Teilkreisen mit Nonius. Eine schwache Lupe ( $f = 15$  cm) befand sich zwischen ihnen, was zwar theoretisch nicht einwandfrei ist, aber die Messwerte nicht beeinflusste, wie experimentell festgestellt wurde. Alle optischen Teile befanden sich auf Dreikantschienen.

2) Streugefäss. Bei  $\Delta$ -Werten von der Grössenordnung 0,001, wie sie häufig auftreten, ist es wichtig, falsches Streulicht zu vermeiden und einen möglichst schwarzen Hintergrund zu verwirklichen. Die geeignete Gefässform hierzu ist ein Kreuzrohr mit zwei *Wood'schen* „Hörnern“, wie z. B. bei *Cabannes*<sup>3)</sup> beschrieben. Da bei uns jedoch wegen der gelegentlich geringen verfügbaren Substanzmenge die Forderung kleinen Inhalts hinzukam, so wurde auf ein zweites Horn verzichtet. Die Küvetten waren aus Glas und hatten die in Fig. 1 gezeigte Gestalt. Der Innendurchmesser betrug 10 mm und der Inhalt ca. 6 cm<sup>3</sup>. Hiermit sind die auf Tafel 1 wiedergegebenen Aufnahmen gemacht.

<sup>1)</sup> Koll. Z. **61**, 270 (1932); **78**, 341 (1937).

<sup>2)</sup> *Meyer* und *Lühdemann*, Helv. **18**, 307 (1935); *C. Boissonas* und *K. H. Meyer*, Helv. **20**, 783 (1937); Dieselben, Z. physikal. Ch. [B] **40**, 108 (1938); siehe auch *E. Hückel*, Z. El. Ch. **42**, 753 (1936).

<sup>3)</sup> La Diffusion moléculaire de la Lumière, Paris 1929.

Gefässe dieser Form sind auch bequem zu füllen und zu reinigen (Ausspülen mit reinem Lösungsmittel). Die Fenster bestanden aus Mikroskopdeckglas und waren für wässrige Lösungen mit Picein, für organische Lösungsmittel mit Rollermasse (Gelatine-Glycerin) gekittet. Die ganze Aussenfläche ausser den Fenstern war matt schwarz gestrichen.

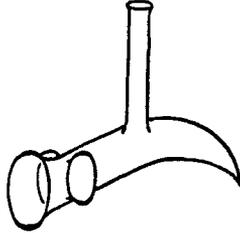


Fig. 1.  
Streugefäss.

3) Justierung und Eichung. Die Justierung des Wollastons geschah so, dass durch ihn ein 5 m entfernter senkrecht hängender Faden mit Fernrohr anvisiert wurde. Die Einstellung des Wollastons auf Übereinanderliegen der beiden Bilder war auf 10' genau. Nach ihm wurden dann Polarisator und Analysator auf einer optischen Bank im durchgehenden Licht justiert. Die 0-Stellung des letzteren wurde bei den Messungen gelegentlich dadurch kontrolliert, dass die Gleichheitseinstellung nach beiden Seiten vom 0-Punkt aufgesucht wurde. Für wagrechten Verlauf des Primärstrahls wurde gesorgt. Nach Cabannes<sup>1)</sup> ist übrigens der Wert von  $\Delta$  auf kleine Dejustierungen des Wollastons nicht sehr empfindlich.

Die Gleichheitseinstellung des Nicols wurde bei jeder Messung je 6 mal aufgesucht und aus den gemessenen Winkeln  $\varphi$  das Mittel genommen. ( $\varphi$  ist der Winkel zwischen Halbschattenstellung und der Auslöschungsstellung für  $J_v$ ). Die Ablesung wurde bei kleinen  $\varphi$ -Werten auf  $\frac{1}{6}$  Grad, bei grösseren auf  $\frac{1}{3}$  Grad vorgenommen. Aus dem Winkel  $\varphi$  erhält man den Depolarisationsgrad zu

$$\Delta = \text{tg}^2 \varphi.$$

Die Messgenauigkeit (mittlerer Fehler des  $\Delta$ -Wertes) hängt ausser von  $\varphi$  natürlich auch von der Helligkeit und Homogenität des Streulichtfeldes ab. Die absolute Einstellgenauigkeit ist bei kleinen  $\varphi$  am grössten, die relative aber am geringsten. In Tabelle 1 sind die ungefähren Messfehler bei verschiedenen  $\Delta$ -Werten zusammengestellt, wie sie sich als Mittel aus einer grösseren Zahl von  $\Delta_U$ - und  $\Delta_V$ -Bestimmungen ergaben.

Tabelle 1.

$\Delta$ . . . . .	0,001	0,01	0,1	0,4
Mittlerer Fehler in $\Delta$	20%	10%	5%	3%

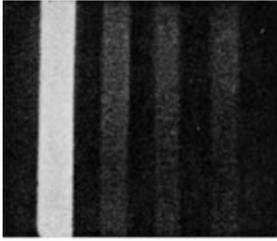
Der Fehler in  $\Delta_H$  ist meist grösser als der Tabelle entspricht, da es sich fast stets um den Vergleich zweier recht schwacher Bilder handelt.  $\Delta_H$  wurde nicht in allen Fällen gemessen; es lässt sich ja aus  $\Delta_U$  und  $\Delta_V$  nach Gl. (A 11) berechnen (Krishnan-Beziehung).

Zur Eichung der Apparatur eignen sich Messungen an reinen Flüssigkeiten, deren  $\Delta$ -Werte gut bekannt sind. Die Ergebnisse für Benzol, Methanol und Wasser sind in Tabelle 6 mit aufgenommen. (Hier wurden je 10 Ablesungen gemacht.) Die Werte stimmen in Anbetracht der nicht besonders lichtstarken Anordnung recht gut mit den neuesten Angaben von Peyrol<sup>2)</sup> überein.

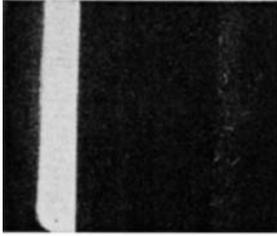
<sup>1)</sup> L. c. S. 102.

<sup>2)</sup> Ann. physique 9, 335 (1938).

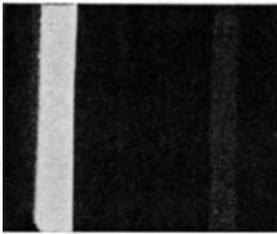
Tafel 1.



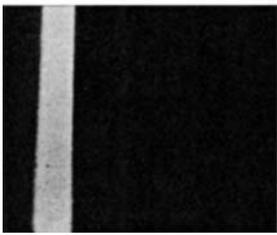
1



2

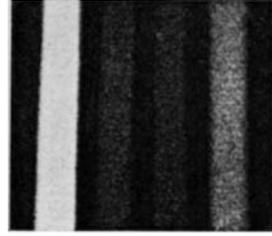


3



4

- 1 Gummigutt, feinteilig.
- 2 Gummigutt, grobteilig.
- 3 Myosin (Staub!).
- 4 Silber-Sol.
- 5 Benzol.
- 6 Nitrocellulose in Aceton.
- 7 Nitrocellulose in Aceton,  
mit Hg geschüttelt.



5



6



7

II. Fehlerquellen der  $\Delta$ -Bestimmung.

Es kommen vor allem in Betracht: 1) ungenügend schwarzer oder ungleichmässiger Hintergrund, 2) endliche Öffnung des Primärstrahlkegels, 3) Fluoreszenz, 4) Staubgehalt der streuenden Lösung.

1) Gegen Fehler der ersten Art kann man sich nach *Volkmann*<sup>1)</sup> dadurch schützen, dass man die Messungen bei zwei um 180° verschiedenen Wollaston-Stellungen ausführt (Vertauschung der beiden Bilder) und aus den Nicol-Ablesungen das Mittel nimmt. Bei den relativ gut streuenden hier untersuchten Substanzen erwies sich jedoch diese Vorsichtsmassregel auch bei sehr kleinen  $\Delta$ -Werten als unnötig, da die Einstellungen des Nicols weniger als 10' auseinander lagen, was der Einstellgenauigkeit entsprach. Es wurde daher stets mit nur einer Wollaston-Stellung gearbeitet. Wir geben hier als Beispiel eine vollständige Messung an einem verdünnten Serum wieder (Tabelle 2).

Tabelle 2.  
 $\Delta$ -Messung an verdünntem Serum. Filter OG 1.

Wollastonstellung	$\Delta_U$ (Öffnung 1:9)				$\Delta_V$ (Öffnung 1:6)			
	1		2		1		2	
NicolEinstellung	54°30'	47°20'	54°40'	47°40'	53°30'	48°40'	53°50'	48°20'
	40	30	20	50	40	30	54°00	30
	40	40	40	40	40	30	00	20
	40	20	50	48°00	50	30	00	30
	20	40	40	48°00	40	40	53°50	30
	40	20	40	47°30	40	30	54°00	30
Mittel	54°35'	47°28'	54°38'	47°47'	53°40'	48°33'	53°57'	48°27'
O-Punkt Nicol	51.01		51.12		51.06		51.12	
$\varphi$	3.34		3.26		2.34		2.45	
$\Delta$	0,0038 <sub>5</sub>		0,0036		0,0020		0,0023	

2) Die Öffnungskorrektur rührt daher, dass der Depolarisationsgrad für parallel einfallendes Licht definiert ist, während man bei Abbildung der Lichtquelle konvergentes Licht benutzt. Die theoretische Korrektur, welche am gemessenen Wert anzubringen ist, berechnet sich je nach den Voraussetzungen über die Abbildung der Lichtquelle verschieden<sup>2)</sup>. Das sicherste ist, sie experimentell durch Änderung des Öffnungsverhältnisses des einfallenden Strahles zu bestimmen. Hierfür wurde das in Tabelle 6 angeführte feinteilige Gummigutt-Sol verwendet (Tab. 3). Es kann gesagt werden, dass die Öffnungskorrektur unterhalb einer Öffnung von 1:6 höchstens 0,001 erreicht.

<sup>1)</sup> Ann. Physik 24, 457 (1935).

<sup>2)</sup> S. Cabannes, l. c.

Tabelle 3.

Öffnungskorrektur. Feinteiliges Gummigutt-Sol, Filter GG 11.

Öffnung.	1 : 4,2	1 : 5,7	1 : 8,5	1 : 14
100 $\Delta_V$	0,13 <sub>s</sub>	0,09 <sub>s</sub>	0,04 <sub>s</sub>	0,03 <sub>7</sub>

Über die Grösse der Öffnungskorrektur kann man sich auch ein Bild verschaffen, indem man über die Abbildungslinse eine schmale Schlitzblende legt und den Depolarisationsgrad bei horizontaler und vertikaler Stellung dieser Blende misst<sup>1)</sup>. Ein solcher Versuch wurde mit einer Öffnung von 1 : 4,7 an demselben Gummigutt-Sol ausgeführt und ist in Tab. 4 wiedergegeben. Es folgt daraus, dass auch hier die Korrekturwerte um 0,001 liegen und dass der  $\Delta_V$ -Wert von 0,0016 offenbar zum grösseren Teil auf endlicher Öffnung beruht. (Er sollte auch theoretisch bei einem Kugel-Sol 0 sein.) Da der Wert der Korrektur und sogar ihr Sinn jedoch für  $\Delta_U$  und  $\Delta_V$  nicht dieselben zu sein scheinen, wurde von einer rechnerischen Korrigierung der Messwerte abgesehen. Das Öffnungsverhältnis wurde jedoch nach Möglichkeit kleiner als 1 : 6 gewählt.

Tabelle 4.

Zur Öffnungskorrektur. Feinteiliges Gummigutt-Sol, Filter OG 2, Schlitzblende.

Blendenstellung	vertikal	horizontal	ohne Blende
100 $\Delta_U$	0,65	0,70	0,71
100 $\Delta_V$	0,20	0,05	0,16

Ein anderer Weg, die Öffnungskorrektur auch ohne Änderung der Öffnung zu bestimmen, wäre übrigens der, bei Substanzen mit  $\Delta_H = 1$  die Beziehung A (12)

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

heranzuziehen, welche nur für paralleles Licht gilt. Wenn vorausgesetzt werden kann, dass an den gemessenen  $\Delta_U$ - und  $\Delta_V$ -Werten eine konstante Korrektur  $k$  anzubringen ist, so wäre diese näherungsweise (für kleine  $k$ -Werte)

$$k = \frac{(\Delta_U - 2 \Delta_V + \Delta_U \Delta_V)}{(1 - \Delta_V)}$$

Diese Methode käme bei  $\Delta$ -Messungen an Flüssigkeiten und Gasen in Betracht.

3) Fluoreszenz. Fast sämtliche untersuchten Lösungen zeigten im ungefilterten Licht grössere  $\Delta_U$ - und  $\Delta_V$ - und kleinere  $\Delta_H$ -Werte als bei Abschneidung der kürzeren Wellenlängen. Fluoreszenzstrahlung hat i. a. den Depolarisationsgrad 1 und stört daher bei kleinen  $\Delta$ -Werten sehr stark. Meist ist das Vorhandensein von Fluoreszenz schon an der verschiedenen Farbe von  $J_v$  und  $J_h$  zu erkennen<sup>2)</sup>. In  $J_v$  überwiegt i. a. das Streulicht bei weitem, in  $J_h$  jedoch ist die Fluoreszenz oft von ähnlicher Stärke.

Die Schwächung der Fluoreszenz, die ja meist durch kurzwelliges Licht angeregt wird, erfolgt durch Filter, welche diesen Teil des Spektrums abschneiden. Bei nichtabsorbierenden Sub-

<sup>1)</sup> S. hierzu auch R. Ananthakrishnan, Proc. Ind. Ac. Sc. [A] 2, 133 (1935).

<sup>2)</sup> Definition in (A).

stanzen hat man so lange solche Filter mit immer längerwelliger Grenze einzuschalten, bis die Farbe der beiden Streulichtfelder gleich und der gemessene  $\Delta$ -Wert konstant wird. Dies ist, wie aus den Messungen hervorgeht, sehr oft erst bei Abschneidung allen Lichtes mit  $\lambda < 500 \text{ m}\mu$  der Fall. Weiter abwärts konnte manchmal wegen zu geringer Intensität nicht geprüft werden. Als Filter kamen *Schott*-Gläser zur Verwendung, deren Absorptionskurven zur leichteren Übersicht in Fig. 5 (S. 969) zusammengestellt sind.

Das genannte Kriterium für die Ausschaltung der Fluoreszenz, nämlich das Konstantwerden des  $\Delta$ -Wertes bei längeren Wellenlängen, beruht auf der Tatsache, dass der relative Brechungsindex zweier nicht absorbierender organischer Körper erfahrungsgemäss wenig von der Wellenlänge abhängt. Aus A (6) und (4) folgt daher, dass auch  $\Delta$  wenig von  $\lambda$  abhängt, und zwar gilt das sowohl für isotrope als anisotrope Teilchen. Bei absorbierenden Teilchen (Metallen) liegt die Sache jedoch anders, und dort ist dann auch  $\Delta$  sehr stark von  $\lambda$  abhängig, wie schon die Versuche von *Mie*<sup>1)</sup> und später von *Gans*<sup>2)</sup>, *Subbaramajah*<sup>3)</sup> und *Krishnan*<sup>4)</sup> zeigen. Diese Überlegung gilt jedoch nur im Bereich  $d \ll \lambda$ . Für  $d \sim \lambda$  ist im allgemeinen auch bei Abwesenheit von Fluoreszenz eine Verschiedenfarbigkeit der  $J_h$ - und  $J_v$ -Komponente zu erwarten, da die einzelnen Multipolstrahlungen verschiedene  $\lambda$ -Abhängigkeit besitzen. Bei dielektrischen Kolloiden ist jedoch diese Verschiedenheit nicht allzu stark. Es wurde auch hier meist im langwelligen Licht gemessen, was zudem den Vorteil hat, dass die relative Teilchengrösse dem Bereich  $d \ll \lambda$  nähergerückt wird.

4) Staub. Unter Staub sind sämtliche Fremdpartikel zu verstehen, die von den suspendierten Teilchen chemisch verschieden sind. Ein merklicher Staubgehalt fälscht die  $\Delta$ -Messungen in nicht übersehbarer Weise und macht zuverlässige Intensitätsmessungen unmöglich. Das Befreien hochmolekularer Lösungen von Staub ist wohl die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Lichtstreuung solcher Systeme. Die meisten der hier untersuchten Lösungen enthielten mehr oder weniger Staub, der aus den Präparaten stammte, da diese nicht speziell staubfrei hergestellt waren. Über die Reinigungsversuche wird weiter unten berichtet.

### III. Vergleich verschiedener Messverfahren.

In (A III) war bereits darauf hingewiesen worden, dass die Mehrfachstreuung bei Depolarisationsmessungen in Kolloiden eine wichtige Rolle spielt. Ihr Vorhandensein kann leicht festgestellt werden, indem man den primären Streulichtkegel durch einen schwarzen Schirm abdeckt. Der Gefässhintergrund erscheint dann meist mehr oder weniger hell gegen den Schirm. Man überzeugt sich leicht davon, dass dieses Licht nicht eine Folge mangelhafter optischer Anordnung ist, indem man denselben Versuch mit leerem Gefäss wiederholt. Der Hintergrund soll dann schwarz erscheinen.

<sup>1)</sup> Ann. Physik **25**, 377 (1908).

<sup>2)</sup> Ann. Physik **62**, 331 (1921).

<sup>3)</sup> Proc. Ind. Ac. **1**, 709 (1934); **2**, 358 (1935).

<sup>4)</sup> Proc. Ind. Ac. [A] **5**, 94; 305; 407; 499 (1937).

Bei Vorhandensein von Sekundärstreuung muss man nun verschiedene  $\Delta$ -Werte erhalten, je nachdem ob man den Streukegel gegen seinen natürlichen Hintergrund betrachtet, oder ob man diesen Hintergrund durch eine Blende abdeckt. Wir wollen die erste Art als *Cornu*-Methode, die zweite als Blenden-Methode bezeichnen.

Bei der Blendenmethode misst man nämlich in den beiden Streulicht-Komponenten die Summe von Primärstreuung und derjenigen Sekundärstreuung, welche in dem hinter der Blende liegenden Flüssigkeitsvolumen erzeugt wird; dagegen ist im ersten Fall die scheinbare Helligkeit der beiden Strahlen im wesentlichen durch die Primärstreuung allein bestimmt, da sich die Strahlen einem gemeinsamen kontinuierlichen Untergrund auflagern. Bei Anwendung der *Cornu*-Methode wird man also, solange die Sekundärstreuung nicht allzu stark ist, richtige  $\Delta$ -Werte erhalten, während bei Einschaltung einer Blende wegen der starken Depolarisation der Sekundärstreuung beträchtliche Fehler entstehen.

Der Depolarisationsgrad des Sekundärlichtes im Primärstrahlfeld lässt sich zwar nicht direkt messen, doch kann man ihn durch Extrapolation erhalten, wenn man  $\Delta$  seitlich vom Primärstrahl in verschiedener Entfernung von diesem misst. Dies kann durch Verschieben einer schmalen Blende am Beobachtungsfenster geschehen (Hier ist natürlich die Benutzung der Blendenmethode berechtigt. In Fig. 2 sind die Ergebnisse einer solchen Messung an einer Paraffinöl-Emulsion wiedergegeben.  $\Delta'$  und  $\Delta''$  sind die Depolarisationsgrade der Primär- und Sekundärstreuung. Der Gang der letzteren Grösser stimmt qualitativ mit den Berechnungen von *Rousset*<sup>1)</sup> überein

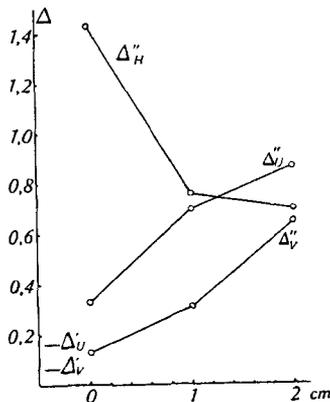


Fig. 2.

Depolarisationsgrad der Sekundärstreuung.

Abszisse: Entfernung des Blendenrandes vom Streukegel.

<sup>1)</sup> Ann. physique 5, 5 (1936).

Um  $\Delta''$  in der Mitte des Primärstrahls zu erhalten, ist eine Extrapolation von 1 mm auszuführen. Man sieht, dass in diesem Fall  $\Delta''_V$  etwa 40 mal grösser ist als  $\Delta'_V$  ( $\Delta'_V = 0,0027$ ); das muss bei der Blendenmethode von beträchtlichem Einfluss auf den Messwert sein, sobald die Sekundärintensität merklich ist.

Die Verwendung eines Polarisationsphotometers für  $\Delta$ -messungen kommt nun aber im Wesentlichen gerade auf eine solche Anordnung hinaus. Bei diesem Apparat wird ja nicht auf den Primärstrahl direkt scharf eingestellt, sondern auf die Trennungslinie eines Halbschattenfeldes, welches durch das gesamte Licht eines gewissen Bereiches des Gesichtsfeldes (etwa  $9^\circ$  Öffnung) beleuchtet wird. Es wird also die Summe von Primär- und Sekundärstreuung gemessen, wie bei der Blendenmethode.

Die Gleichwertigkeit dieser beiden Methoden wird durch die in Fig. 3 wiedergegebenen Messungen erläutert. Sie sind an einem Gummigutt-Sol über einen Konzentrationsbereich von 1:27 ausgeführt. Die Lösung befand sich hier in einer planparallelen Glasküvette ( $2 \times 2,5 \times 2,5$  cm), in welcher der Streukegel auf der einen Seite mit Wollaston und Nicol und auf der andern mit dem *Martens'schen* Polarisationsphotometer beobachtet wurde. Ausser den Messungen an dem in der Küvette konvergierenden schmalen Strahl sind auch solche wiedergegeben, wo ein breites paralleles Lichtbündel verwendet wurde. Zudem sind noch die nach der *Cornu*-Methode erhaltenen  $\Delta$ -Werte eingetragen. Die Konzentrationen des Gummigutt-Sols waren derart, dass bei der grössten die

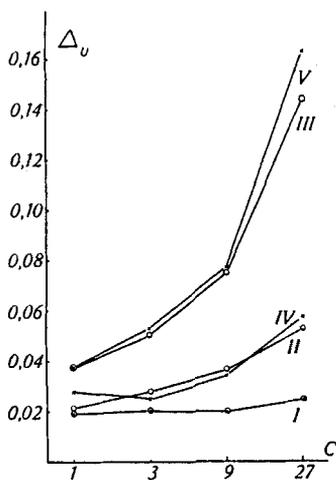


Fig. 3a.

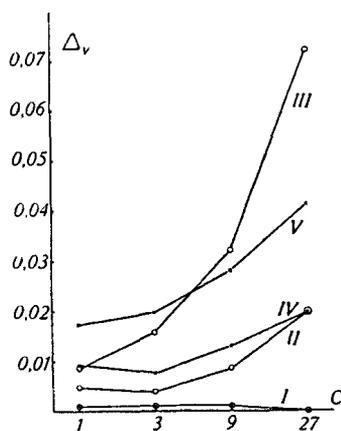


Fig. 3b.

I *Cornu*-Methode

II Blendenmethode, schmaler Strahl

III Blendenmethode, breiter Strahl

IV Photometer, schmaler Strahl

V Photometer, breiter Strahl

Lösung ziemlich milchig aussah, während bei der kleinsten am Tageslicht kaum mehr eine Trübung erkennbar war. Die  $\Delta$ -Messung mit dem Photometer war hier wegen geringer Intensität bereits mühsam, während mit der *Cornu*-Methode auch bei noch wesentlich kleineren Konzentrationen gemessen werden konnte, besonders wenn zur Verwendung des in I beschriebenen Streugefässes übergegangen wurde.

Aus den Messungen geht folgendes hervor:

a) Die  $\Delta$ -Werte nach der *Cornu*-Methode werden schon bei viel höherer Konzentration konstant als bei Verwendung einer Blende bzw. des Polarisationsphotometers.

b) Die Blendenmethode liefert ähnliche Werte wie das Photometer, was dem oben Gesagten entspricht.

c) Die mit den beiden letzteren Methoden erhaltenen  $\Delta$ -Werte streben bei  $\Delta_U$  ziemlich gut, bei  $\Delta_V$  sehr viel schlechter den mit der *Cornu*-Methode gemessenen Grenzwerten zu.

d) Die Photometerwerte für  $\Delta_U$  und  $\Delta_V$  sind bei breitem parallelem Strahl grösser als bei schmalen konvergentem. Dies ist nach Fig. 2 verständlich. Für  $\Delta_U$  und  $\Delta_V$  nimmt nämlich die Depolarisation seitlich vom Primärstrahl zu. Bei breitem Strahl hat man nun in dessen Mitte die von den äusseren Teilen erzeugte stärker depolarisierte Sekundärstreuung. Bei Beobachtung der Strahlmitte ist daher die Gesamtstrahlung stärker depolarisiert als bei schmalen Strahl.

Das Ergebnis des Methodenvergleichs ist jedenfalls, dass zur Erlangung der wahren  $\Delta$ -Werte der Primärstreuung nur die *Cornu*-Methode in Betracht kommt, und dass  $\Delta$ -Werte von Kolloiden, die durch Extrapolation nach der *Gans*'schen  $\Theta/c$ -Formel A(13) erhalten werden, im allgemeinen keinerlei physikalische Bedeutung haben<sup>1)</sup>; denn die scheinbare Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta$  hat nichts zu tun mit der Wirkung des molekularen Feldes, mit welcher sich die *Gans*'sche Theorie befasst. Die Übereinstimmung des Verlaufs der experimentellen und theoretischen Kurve, welche von *Isnardi*<sup>2)</sup> und *Lange*<sup>3)</sup> gefunden wurde, erklärt sich jedoch folgendermassen:

Bei  $\Delta$ -Messungen mit dem Polarisationsphotometer oder der Blendenmethode ist zu erwarten, dass die  $\Delta$ -Werte im wesentlichen linear mit der Konzentration  $c$  ansteigen, wenn merkliche Sekundärstreuung vorhanden ist. Der mit Blende gemessene Depolarisationsgrad muss nämlich

$$\Delta = \frac{J_h' + J_h''}{J_v' + J_v''}$$

betragen, worin  $J_h'$ ,  $J_v'$  und  $J_h''$ ,  $J_v''$  die Intensitäten der primären bzw. sekundären Streuung in dem durch die Blende beobachteten

<sup>1)</sup> Ganz abgesehen davon, dass die Formel nur für  $d \ll \lambda$  gilt.

<sup>2)</sup> Ann. Physik 62, 573 (1920).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. 132, 1 (1928).

Flüssigkeitsvolumen bezeichnen. (Siehe den Ansatz A (19).) Nun ist bei nicht allzustarker Sekundärstreuung  $J_v'' \ll J_v'$ , sodass man im wesentlichen

$$\Delta = \frac{J_h' + J_h''}{J_v'}$$

hat. Von diesen Grössen sind  $J_h'$  und  $J_v' \sim c$ ,  $J_h''$  dagegen  $\sim c^2$ ; denn die Sekundärstreuung ist proportional der Konzentration und der Primärintensität, welche letztere ihrerseits proportional  $c$  ist. Es ist also

$$\Delta = \frac{a_1 c + a_2 c^2}{a_3 c} = b_1 + b_2 c$$

worin die  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Die Verhältnisse werden durch die Messungen der Fig. 4 veranschaulicht, welche nach der Blendenmethode an einem Gummigutt-Sol ausgeführt sind. Zum Vergleich sind wieder die Werte nach der *Cornu*-Methode miteingetragen.

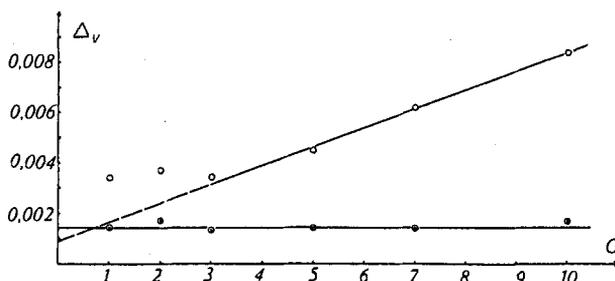


Fig. 4.

Zur Mehrfachstreuung.

• *Cornu*-Methode. ◦ Blendenmethode. (paralleler Strahl).

Wenn aber  $\Delta$  linear mit  $c$  ansteigt, so muss  $\Theta = \Delta/(1 - \Delta)$  stärker als linear ansteigen, und daraus erklärt sich die von *Isnardi* und *Lange* gefundene Kurvenform. Wenn man die  $\Theta$ -Werte von *Lange* und *Wöhlisch* auf  $\Delta$  umrechnet, so zeigt sich, dass auch diese Werte ziemlich gut auf Geraden liegen. Es ist daher auch nicht weiter verwunderlich, dass *Lange* dieselbe Kurvenform auch bei Metall-Solen fand, obwohl die *Gans*'sche Theorie nur für dielektrische Teilchen abgeleitet war.

Es wäre also allenfalls angängig, bei Photometermessungen die  $\Delta$ -Gerade nach  $c = 0$  zu extrapolieren und diesen  $\Delta_0$ -Wert als denjenigen der Primärstreuung anzusprechen. Fig. 4 zeigt, dass diese Extrapolation einen ziemlich richtigen  $\Delta_0$ -Wert liefert (die Differenz gegen den *Cornu*-Wert könnte von der kleineren Öffnungskorrektur für paralleles Licht herrühren). Die Figur zeigt aber auch, dass die letzten Werte nicht mehr auf der Geraden liegen, sondern erheblich zu hoch. Dies ist wahrscheinlich durch weniger saubere optische

Verhältnisse verursacht (falsches Streulicht). Die *Cornu*-Methode dagegen liefert einen von der Konzentration gänzlich unabhängigen Wert und verdient daher den Vorzug.

Beweis der Mehrfachstreuung. Durch die folgende Abschätzung kann auch quantitativ gezeigt werden, dass das Ansteigen der  $\Delta$ -Werte mit der Konzentration bei der Blendenmethode auf der Mehrfachstreuung beruht. Wir formen die oben abgeleitete Näherungsgleichung

$$\Delta = \frac{J_{h'} + J_{h''}}{J_{v'}}$$

durch Einführung der Grössen

$$\Delta' = \frac{J_{h'}}{J_{v'}} \quad \text{und} \quad \Delta'' = \frac{J_{h''}}{J_{v''}}$$

in

$$\Delta = \Delta' + \frac{J_{v''}}{J_{v'}} \cdot \Delta''$$

um. Wegen  $J_{h'} \ll J_{v'}$  und  $J_{h''} \ll J_{v''}$  ist  $J_{v''}/J_{v'}$  im wesentlichen das Verhältnis der Sekundär- zur Primärintensität. Von diesem Wert können wir aber annehmen, dass er grössenordnungsmässig gleich dem Wert  $J'/J_0$  ist, dem Verhältnis von Primärstreulicht zur Intensität des einfallenden Lichtes. (Die Beleuchtungsverhältnisse sind allerdings verschiedenartig.)  $J'/J_0$  ist die absolute Trübung. Diese wurde für das Gummigutt-Sol  $c = 10$  der Fig. 4 im *Zeiss*'schen Nephelometer bestimmt (Filter L2) und betrug  $0,06^1$ ). Bei der  $\Delta$ -Messung nach der Blendenmethode (Blendenbreite 1 mm) hatte der parallele Strahl eine Breite von 7 mm. Die mittlere Entfernung seiner Mitte vom Rand beträgt etwa 2 mm, so dass wir für  $\Delta_{v''}$  nach Fig. (2) den Wert  $0,15$  einsetzen können. Mit  $\Delta_{v'} = 0,001$  (*Cornu*-Wert) erhalten wir also

$$\Delta_v = 0,001 + 0,06 \times 0,15 = 0,01$$

ein Wert, der mit dem gemessenen von  $0,0084$  sehr befriedigend übereinstimmt.

#### IV. Messungen.

Reinigung der Lösungen. Während das Befreien von Staub bei reinen Flüssigkeiten verhältnismässig einfach gelingt, ist dies bei Lösungen von Hochmolekularen wegen der Unmöglichkeit der Destillation wesentlich schwieriger. Durch Filtrieren kommt man meist nicht zum Ziel, da die Filter teils selber Staub abgeben, teils das Kolloid zurückhalten. Ein *Schott*'sches Glasfilter G4 war beispielsweise für Myosin fast undurchlässig. Andererseits gab eine

<sup>1)</sup> Beim *Zeiss*'schen Nephelometer wird die Streuintensität unter  $45^\circ$  zum Primärstrahl gemessen. Für Streuung unter  $90^\circ$  wäre der Wert kleiner anzunehmen.

Bakterienkerze (L7 von *Chamberland*) auch nach stundenlangem Durchsaugen von Wasser noch grosse Mengen von Staub ab. Papierfilter sind aus dem gleichen Grund unbrauchbar. Als beste Methode erwies sich scharfe Zentrifugierung, welche wenigstens in vielen Fällen zu recht sauberen Lösungen führte. Diese Methode wandten auch *Putzeys* und *Brosteaux*<sup>1)</sup> mit Erfolg an.

Es wurde eine „Ecco-Blitz“-Zentrifuge bei einer Tourenzahl von 12000/min. verwendet. Die Gläschen fassten etwa 5 cm<sup>3</sup>; sie wurden paarweise mit derselben Lösung beschickt. Bei wässrigen Lösungen wurde ein Stückchen Filtrierpapier, welches mit etwas Cementit bestrichen war, dazugegeben, bei organischen Lösungsmitteln Filtrierpapier und etwas Rollermasse. Dieses Vorgehen erwies sich zur Festhaltung des zentrifugierten Staubes als nützlich. Die Zentrifugierdauer betrug gewöhnlich 30 Minuten<sup>2)</sup>. Die oberen Teile der zentrifugierten Lösung wurden dann mit einem feinen Heber in die mit reinem Lösungsmittel vorgespülte Küvette gebracht und sofort gemessen. Besonders Acetonlösungen wurden schon nach kurzem Stehen, auch unter Verschluss, wieder staubig, vermutlich durch Konvektion mit Aufrühren des zentrifugierten Staubes. Dagegen blieben die abpipettierten Lösungen bei Verwendung sauberer Gefässe einige Zeit ziemlich sauber und konnten mehrmals gemessen werden.

Die Zentrifugierung konnte aus äusseren Gründen leider nicht bei allen untersuchten Lösungen ausgeführt werden.

Die Beschaffung sauberer Lösungsmittel machte weniger Schwierigkeiten. Bei Methylalkohol, Aceton, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol genühten schon die Präparate „purissimum“ von *Merck*. Aus Flaschen entnommen, welche einige Wochen lang ruhig gestanden hatten, zeigten sie sich so staubarm, dass ihr Streulicht rein blauviolett war und die  $\Delta$ -Werte gut mit denen der Literatur übereinstimmten. Sie wurden daher ohne weiteres verwendet. Sauberes Wasser konnte aus einer seit mehreren Monaten betriebenen Destillieranlage für „Leitfähigkeitswasser“ entnommen werden. Eine gesättigte Kaliumchlorid-Lösung, die anfangs sehr staubig war, reinigte sich selbst durch mehrwöchiges ruhiges Stehenlassen.

Die Sauberkeit der Lösungen kann ausser durch ihren  $\Delta$ -Wert besonders auch dadurch geprüft werden, dass man mit einer kräftigen Lupe den Strahl durch das Austrittsfenster der Küvette (unter geringem Winkel) betrachtet. Staubteilchen machen sich dann durch ihren *Mie*-Effekt viel stärker bemerkbar als bei Beobachtung unter 90°.

Wahl der Lösungsmittel. Eigenstreuung. Die  $\Delta$ -Werte der meisten Kolloide sind beträchtlich kleiner als diejenigen reiner Flüssigkeiten. Bei schwach streuenden Teilchen besteht daher die Gefahr, dass der gemessene  $\Delta$ -Wert durch die Eigenstreuung des Lösungsmittels gefälscht wird. Dieser Fehler wird vermindert durch die Wahl von Lösungsmitteln mit geringer Eigenstreuung und kleinem  $\Delta$ . Diese Eigenschaften haben vor allem Wasser, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton. Der Beitrag der Eigenstreuung zur Gesamtintensität kann zunächst oft durch Verwendung von langwelligeren Filtern herabgesetzt werden, da viele Kolloide nicht

<sup>1)</sup> Faraday 31, 1314 (1935).

<sup>2)</sup> Längere Dauer war wegen Erwärmung untunlich.

mehr im Bereich des für Flüssigkeiten gültigen  $\lambda^{-4}$ -Gesetzes liegen, d. h. mehr oder weniger weisslich streuen. Die sicherste Prüfung besteht aber in der Messung des Depolarisationsgrades über einen grösseren Konzentrationsbereich. Bei grosser Verdünnung nähert sich  $\Delta$  schliesslich dem Wert des reinen Lösungsmittels.

Die Ausführung derartiger Messungen ergab nun, dass immer ein grösserer Konzentrationsbereich existierte, in welchem  $\Delta$  völlig konstant war. Wir geben als Beispiel die Messungen an einer Paraffinöl-Emulsion wieder (Tab. 5). Der konstante Bereich von  $\Delta$  wurde nach oben meist nur durch das Auftreten starker Mehrfachstreuung begrenzt, wie schon aus Fig. 3 hervorgeht. (Über den Einfluss des molekularen Feldes siehe Abschnitt VI.) Er erstreckte sich bei Solen von Myosin und Paraffinöl (starkstreuend) und Nitrocellulose (schwach streuend) über einen Konzentrationsbereich von mehr als 1 : 50. Der Anstieg von  $\Delta$  bei kleinen Konzentrationen konnte meist nur mit Mühe verfolgt werden, da die Intensität bei Verwendung langwelliger Filter nicht mehr zur visuellen Messung ausreichte. Tab. 5 zeigt erst bei der kleinsten Konzentration einen geringen Anstieg von  $\Delta$ .

Tabelle 5.

Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta$ . Paraffinöl-Emulsion, Filter GG 11.

c	512	256	128	64	32	16	8	4	2	1	0
100 $\Delta_D$	1,4	1,3	1,3	1,3 <sub>s</sub>	1,3	1,5	1,4	1,6	1,6	2,2	(6,5)

*Putzeys* und *Brosteaux* fanden ebenfalls, dass die Eigenstreuung des Wassers auch bei der relativ schwach streuenden 2-proz. Ovalbuminlösung gar keine Rolle spielte.

Die Prüfung auf Konstanz von  $\Delta$  bei Verdünnung wurde daher nicht bei allen Lösungen vorgenommen. In (A III) wurde gezeigt, dass ein Einfluss des „molekularen Feldes“ auf  $\Delta$  bei Konzentrationen  $< 1\%$  nicht zu erwarten ist, was sich auch experimentell bestätigt. Konzentrationen von 0,1—1% sind daher i. a. für die  $\Delta$ -Messung geeignet. Nur bei starkstreuenden (grobteiligen) Kolloiden müssen sie zur Vermeidung von Mehrfachstreuung oft noch kleiner genommen werden.

*Wöhlich* und *Neugschwender*<sup>1)</sup> fanden in einer methodischen Untersuchung an verschiedenen wässrigen Kolloiden, dass der Depolarisationsgrad allgemein bei grosser Verdünnung stark anstieg und Endwerte bis zu 0,2 erreichte. Diesen Anstieg schrieben sie der Eigenstreuung des Wassers zu und schlossen, dass  $\Delta$ -Messungen an Kolloiden prinzipiell einer Korrektur bedürfen, welche die Eigenstreuung berücksichtigt. *Wöhlich* gab hierfür eine Formel an<sup>2)</sup>, die nicht ganz korrekt ist und in (A IV) berichtigt wurde. Die Anwendung der Formel auf seine Messungen führte allerdings nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

<sup>1)</sup> Bioch. Z. 292, 196 (1937).

<sup>2)</sup> Bioch. Z. 294, 145 (1937).

Zu diesen Arbeiten ist folgendes zu sagen<sup>1)</sup>:

1) Aus den Angaben der Verfasser scheint hervorzugehen, dass ihre Lösungen ziemlich staubhaltig waren. Hierfür sprechen insbesondere die hohen  $\Delta$ -Werte bei  $c = 0$ , welche weit über demjenigen des reinen Wassers liegen ( $\Delta = 0,09$ ), und die relativ grosse Streuintensität bei  $c = 0$ . Sie fanden bei der Messung im *Zeiss'schen* Nephelometer  $J_0 = 7$  (Vergleichslicht 4). Demgegenüber stellten wir mit demselben Apparat unter gleichen Bedingungen für reinstes Wasser einen Wert von  $J_0 = 2,5$  fest. Auch dieser Wert rührt sicher nicht von der Wasserstreuung her, sondern von falschem Streulicht (Reflexionen an den Gefässwänden usw.). Die absolute Trübung (*Rayleigh-Konstante*) von reinem Wasser<sup>2)</sup> beträgt nämlich  $2,8 \times 10^{-6}$ . Das sollte im Nephelometer einen Wert von  $J_0 = 0,016$  ergeben! Daraus folgt, dass die Eigenstreuung von reinem Wasser bei Kolloiden, deren Trübung im *Zeiss'schen* Nephelometer noch wahrnehmbar ist, praktisch gar keine Rolle spielen kann. Der Staubgehalt der Lösungen von *Wöhlisch* erklärt sich durch die Benutzung von Faltenfiltern, welche nach unsern Erfahrungen zwar die groben Staupartikel zurückhalten, aber der Lösung umso mehr feine zuführen.

2) Zu den  $\Delta$ -Messungen wurde ein Polarisationsphotometer benutzt, welches nach den Ausführungen im III. Abschnitt keine zuverlässigen  $\Delta$ -Werte liefert. Ausserdem ist die optische Anordnung nicht sehr günstig bezüglich der Vermeidung von falschem Streulicht (nicht schwarzer Hintergrund). Wir konnten uns überzeugen, dass man bei nicht ganz sauberem Wasser mit der Anordnung von *Wöhlisch* und *Neugschwender* tatsächlich  $\Delta$ -Werte von etwa 0,2 erhält.

3) Das Versagen der Formel zur Berechnung des richtigen  $\Theta_0$ -Wertes bei *Wöhlisch* rührt im wesentlichen<sup>3)</sup> davon her, dass bei der  $J_0$ -Bestimmung der *Mie*-Effekt nicht berücksichtigt ist ( $\Delta$ -Messung unter  $90^\circ$ ,  $J$ -Messung unter  $45^\circ$ ). Er spielt natürlich bei staubhaltigem Wasser eine sehr grosse Rolle, so dass für  $J_0$  von *Wöhlisch* ein viel zu grosser Wert eingesetzt wurde. Die Anwendung der Formel ist zwar prinzipiell auch bei staubhaltigem Wasser erlaubt, falls die Verdünnung immer mit dem gleichen vorgenommen wird. Es ist aber klar, dass die Verwendung sauberer Lösungen vor dieser Methode der  $\Delta$ -Bestimmung bei weitem den Vorzug verdient, wie wir durch die oben angeführten Messungen gezeigt zu haben glauben.

Die Ergebnisse der ersten Mitteilung lassen erkennen, dass eine Messung von  $\Delta_V$  bei Kolloiden im allgemeinen nicht genügt, um sichere Schlüsse auf die Teilcheneigenschaften ziehen zu können. Hierzu müssen mindestens zwei der drei  $\Delta$ -Grössen bekannt sein; erst hierdurch kann festgestellt werden, ob ein gegebenes System dem *Rayleigh*-Bereich ( $d \ll \lambda$ ) angehört oder nicht.

In Tabelle 6 sind die Messungen zusammengestellt<sup>4)</sup>. Spalte 3 enthält Angaben über die verwendeten Filter (Fig. 5). Der Vergleich von Spalte 6 und 7 zeigt die allgemeine Gültigkeit der *Krishnan*-Beziehung. Das Zeichen  $\phi$  bedeutet „scharf zentrifugiert“, wie oben beschrieben. W = Wasser, M = Methanol, Ac = Aceton. Auf Tafel 1

<sup>1)</sup> Siehe auch die in Abschn. V beim Casein durchgeführte Diskussion.

<sup>2)</sup> *Peyrot*, Ann. physique **9**, 335 (1938). Der Wert ist auf Ausstrahlung unter  $45^\circ$  umgerechnet.

<sup>3)</sup> Der Unterschied zwischen der Formel von *Wöhlisch* und der unsrigen spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle.

<sup>4)</sup> Die Angaben in Verh. Schw. Physiologen (Juni 1937) sind dadurch als überholt zu betrachten. Insbesondere beruht der dortige hohe Wert für Augenkammerwasser auf Staubgehalt. Es gelang nicht, diese Lösung befriedigend zu reinigen.

Tabelle 6.

Substanz und Lösungsmittel	Kon- zen- tration %	Schott- Filter	$100 \Delta_U$	$100 \Delta_V$	$\Delta_H$	$\Delta_H$ be- rech- net	
Benzol . . . . .		GG5	42,3	26,7		1,01	42,0 } $\Delta_U$ - 4,9 } Werte 8,8 } von Peyrot
Methanol . . . . .		GG11	5,6				
Wasser . . . . .		GG3	7,7				
Myosin   9% KCl . . . . .		GG11	1,54	0,18	7,55	7,6	
Myogen . . . . .		GG11	0,96	0,34		1,8	
Eiklar (Hühnerei) . . . . .	~13	GG11	0,46	0,15	2,56	2,1	
Nieren-Eiweiss   9% KCl . . . . .		OG1	1,1	0,34	2,56	2,2	
Liquor (Rückenmark) . . . . .		GG5	2,5	1,15		1,2	
Serum I . . . . .	1 : 20	GG5	0,64	0,14	2,55	3,6	
Serum II . . . . .	1 : 20	OG1	0,26	0,11		1,36	
Hämoglobin   0,9% NaCl . . . . .	1 : 200	GG5	0,97	0,37	1,64	1,6	
Casein   W . . . . .	2	OG2	1,1	0,26	2,8	3,2	
Casein   2% NaCl . . . . .	2	OG2	0,72	0,17	2,2	3,2	
Casein   2% KJ . . . . .	2	OG2	0,81	0,22	2,0	2,7	
Gelatine   HCl, $p_H$ 3,5 . . . . .	0,5	OG1	0,6	0,25	3,2	1,4	
Methylcellulose III b   W	0,1	OG1	2,6	0,34	5,8	6,6	M = 18500
⊘ „ III b	0,1	OG1	1,5	0,27		4,6	18500
⊘ „ II b	0,1	OG1	1,4	0,41		2,4	46000
⊘ „ Ia <sub>1</sub> '	0,1	GG11	0,53	0,14		2,8	98000
⊘ Nitrocellulose E 400   M . . . . .	0,2	OG1	3,0	1,5		1,0	17400
⊘ „ E 620 . . . . .	0,2	OG1	3,0	1,1		1,7	24200
⊘ „ E 950 . . . . .	0,2	OG2	2,0	0,58		2,5	65000
⊘ „ E 620   Ac . . . . .	0,1	OG2	5,0	2,1		1,4	
„   Hg   Ac . . . . .			20	4,2	3,53	4,0	
Acetylcellulose   Ac . . . . .	0,2	OG2	1,1	0,51	2,05	1,2	
⊘ Stärke   W . . . . .	1	GG5	1,54	0,67		1,3	
⊘ Polyvinylalkohol   W . . . . .	1	OG1	0,93	0,22	1,64	3,2	
Kautschuk   CCl <sub>4</sub> . . . . .	0,2	OG2	0,82	0,27	2,38	2,0	
Ag-Sol nach Lea   W . . . . .		RG1	21,0	11,6	0,97	1,0	
Gummigutt-Sol   W . . . . .		OG1	0,29	0,04	(2,8)	6,2	

sind einige Streulichtbilder wiedergegeben, welche nach der *Krishnan*-Methode (A III) erhalten wurden. Dazu wurde hinter die Abbildungslinse (hier ein *Steinheil*-Anastigmat mit  $f = 15$  cm) an Stelle des Polarisators ein zweites *Wollaston*-Prisma mit einem Divergenzwinkel von  $1^\circ$  gesetzt und an Stelle von Analysatornicol und Lupe eine photographische Kamera.

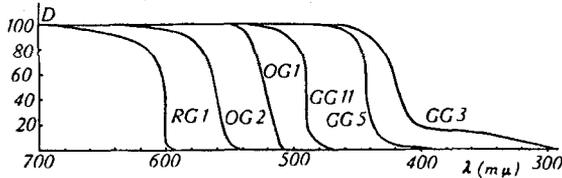


Fig. 5.  
Durchlässigkeit der Schott-Filter.

### Präparate.

**Myosin.** Hergestellt nach *Edsall*<sup>1)</sup> aus Hundemuskel. Reinigung durch zweimaliges Lösen in gesättigter Kaliumchlorid-Lösung, Einspritzen in Wasser und Zentrifugieren. Das letzte Zentrifugat wurde in 9-proz. Kaliumchlorid-Lösung aufgenommen.

**Myogen.** Überstehende klare Lösung des erstmals zentrifugierten Myosins. Ziemlich staubhaltig.

**Eiklar.** Frisches Hühnerei, direkt in die Planküvette gefüllt. Die Messung bezieht sich auf die klarsten Teile der Substanz.

**Niereneiweiss.** Kaliumchlorid-Extrakt, hergestellt von *R. M. Ferry*<sup>2)</sup> im biochem. Labor. Cambridge, im Vakuum getrocknet.

Die Substanz wurde in 9-proz. Kaliumchlorid-Lösung aufgeschwemmt und der unlösliche Teil absitzen gelassen (24 h). Die Lösung zeigte Strömungsdoppelbrechung mit einem Kreuzwinkel von  $87^\circ$ . Dies lässt auf langgestreckte ziemlich grosse Teilchen schliessen.

**Liquor cerebrospinalis.** Durch Lumbalpunktion am Lebenden entnommen.

**Serum.** Menschliches Blut durch Schlagen defibriniert, mit 0,9-proz. Natriumchlorid-Lösung im Verhältnis 1:20 verdünnt und zentrifugiert (Winkelzentrifuge). Serum I ist eine Stunde nach dem Mittagessen entnommen, II ist Nüchternblut. Der grössere Fettgehalt von I machte sich in stärkerer Trübung bemerkbar.

**Hämoglobin.** Gewaschene Erythrocyten (dreimal in physiologischer Kochsalzlösung zentrifugiert), mit Saponin hämolysiert und im Verhältnis 1:200 gegenüber Vollblut verdünnt.

**Casein.** Die Herstellung der 4-proz. Lösung ist ausführlich bei *Nitschmann*<sup>3)</sup> beschrieben. Aus dieser wurden die Lösungen durch Verdünnung mit den entsprechenden Salzlösungen hergestellt.

**Gelatine.** Es wurden aus den gewöhnlichen Gelatineblättern mit Kreuzmuster die Mittelteile herausgeschnitten, da die dem Trockennetz anliegenden Teile mehr Staub enthielten. Die Lösung wurde so angesetzt, dass sie möglichst klar blieb und eben noch gelierte. Messung in der Planküvette.

<sup>1)</sup> J. Biol. Chem. **89**, 289 (1930). Für die Herstellung bin ich Herrn *Bermann* zu Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Methodik und Charakterisierung des Eiweisses wird in J. Biol. Chem. veröffentlicht.

<sup>3)</sup> Helv. **21**, 315 (1938).

Methylcellulose. Beschreibung der Herstellung und Bezeichnung der Präparate bei *Signer* und *Liechti*<sup>1)</sup>. Präparat IIIb ist Unterfraktion von III des dortigen Schemas. Die Molekulargewichte sind viskosimetrisch bestimmt (unter Anwendung der *Staudinger*-Formel).

Nitrocellulose. Drei Präparate der *Deutschen Celluloidfabrik Eilenburg*. Die Zahlen bedeuten das 10<sup>4</sup>-fache der sogenannten Eigenviskositäten *k*. Das mittlere Molekulargewicht von E 950 wurde von *C. Boissonas* und *K. H. Meyer*<sup>2)</sup> auf thermodynamischem Wege zu 65000 bestimmt. Die spezifischen Viskositäten  $\eta_c - \eta_0/\eta_0$  der drei Präparate verhielten sich im linearen Bereich wie 1 : 1,39 : 3,73 (Bestimmung im *Ostwald*-Viskosimeter). Bei Annahme eines linearen Zusammenhanges ergeben sich daraus die mittleren Molekulargewichte für die beiden ersten Präparate zu 17400 und 24200. Die angegebenen Eigenviskositäten würden auf 13500 und 29000 führen.

Acetylcellulose. Technisches Produkt, hochviskos. Acetylgehalt 51%.

Stärke. „Lösliche Stärke“ nach *Zulkowski*, von *Merck*.

Polyvinylalkohol. Technisches Produkt mit der Bezeichnung „Hochviskos“.

Kautschuk. Eingedunstete „Revertex“-Lösung (Kautschukmilch).

Silber-Sol. Hergestellt nach dem Verfahren von *Lea*. (Vorschrift bei *Sauer*, Kolloidchem. Praktikum, Berlin 1935.)

Gummigutt- und Paraffinsole. Gummigutt und Paraffinöl in absolutem Alkohol gelöst; Klärung der Gummiguttlösung durch Stehenlassen. Diese Lösungen wurden in feinem Strahl in sauberes Wasser eingespritzt, wobei je nach der gewünschten Teilchengröße eine mehr oder weniger konzentrierte alkoholische Lösung verwendet wurde. Besonders die Gummigutt-Sole waren recht staubarm.

### V. Besprechung der Ergebnisse.

Auf Grund der Messwerte kann zunächst beurteilt werden, ob ein gegebenes System in bezug auf die Depolarisation dem *Rayleigh*-Bereich angehört, und wenn dies nicht der Fall ist, wie weit es sich davon entfernt. Die Bedingung für  $d \ll \lambda$  ist  $\Delta_H = 1$ . Für den Fall  $\Delta_H > 1$  ist aber zu sagen, dass der Wert von  $\Delta_H$  allein kein eindeutiges Mass für die Abweichung vom *Rayleigh*-Bereich darstellt. Für Teilchen mit  $\Delta_V = 0$  (Kugeln) hat ja schon die kleinste Überschreitung des *Rayleigh*-Bereichs, d. h. das erste Auftreten von  $H_n$ , den Wert  $\Delta_H = \infty$  zur Folge. Hierbei bleibt also  $\Delta_V = H_n/V_v$  sehr klein. Wenn dagegen auch  $\Delta_V$  grössere Werte annimmt, so ist zu schliessen, dass das System den *Rayleigh*-Bereich stärker überschreitet. Hiernach sind beispielsweise die beiden Systeme Methylcellulose IIIb und Gummigutt-Sol trotz ähnlichem  $\Delta_H$  in bezug auf die Teilchengröße verschieden zu beurteilen.

Die Durchsicht der Tabelle ergibt, dass von den Kolloiden eigentlich nur das Silbersol streng dem *Rayleigh*-Bereich angehört. Ziemlich nahe kommen ihm die Lösungen von Liquor, Gelatine, Nitrocellulose, Acetylcellulose und Stärke, in zweiter Linie etwa noch Eiklar, Myogen, Hämoglobin und Kautschuk.

Die Betrachtung der einzelnen Gruppen ergibt:

<sup>1)</sup> Helv. 21, 530 (1938).

<sup>2)</sup> Helv. 20, 783 (1937).

1. Eiweisse.

Zur Vervollständigung der Tabelle seien hier noch die  $\Delta$ -Werte beigefügt, die aus den Angaben von *Putzeys* und *Brosteaux*<sup>1)</sup> folgen. (*Cornu-Methode*, Extrapolation auf die Konzentration 0):

	Ovalbumin	Amandin	Excelsin	Hämocyanin
100 $\Delta_U$	0,27	0,37	0,38	0,27

Die Werte stimmen in der Grössenordnung ganz mit den unsrigen überein.

Casein und Gelatine zeigten, entgegen den Angaben von *Subbaramajah*<sup>2)</sup>, im weissen Licht grössere  $\Delta$ -Werte als bei Abschneidung des kurzwelligen Teiles. Seine  $\Delta$ -Werte sind auch 3—4 mal höher als die hier gefundenen.

Der relativ hohe Wert von Liquor mag vielleicht auf einer Mitwirkung der Eigenstreuung beruhen, da hier die Intensität sehr schwach war.

Myosin. Hier überschreitet die Teilchengrösse den *Rayleigh*-Bereich beträchtlich, was auch an der stark weisslichen Farbe des Streulichtes zu sehen ist. Die Tabellenwerte sind an einem besonders staubarmen Präparat erhalten. Der  $\Delta_U$ -Wert ist jedoch nicht bei allen Präparaten derselbe, es wurden verschiedene Werte zwischen 0,005 und 0,017 gefunden. Dies besagt, dass die Teilchengrösse offenbar je nach Präparat verschieden sein kann.

Der Befund, dass die Teilchen grösser als die Lichtwellenlänge sind, steht im Gegensatz zu einer Berechnung von *H. H. Weber*<sup>3)</sup>, nach welcher die Myosinteilchen eine Dicke von etwa 5  $m\mu$  und eine Länge von etwa 50—100  $m\mu$  haben sollen. Die Annahme lockerer Aggregation würde die beiden Ergebnisse vielleicht als vereinbar erscheinen lassen. Ein anderer Schluss aus den  $\Delta$ -Messungen als der hier gezogene scheint uns jedenfalls nicht möglich.

Serum<sup>4)</sup>. Präparat I unterscheidet sich von II durch grösseren Fettgehalt. Da dieser Unterschied einen beträchtlichen Einfluss auf  $\Delta_U$  hat, so ist zu schliessen, dass das Fett bei der Lichtstreuung im Serum in starkem Masse beteiligt ist. Dies gilt wohl auch für das Präparat II, dessen besonders niedrige  $\Delta$ -Werte für völlig isotrope kleine Teilchen sprechen, als welche eben die Fettröpfchen in Betracht kommen.

Casein. Aus den  $\Delta$ -Werten ist auf eine Teilchengrösse etwas oberhalb des *Rayleigh*-Bereichs zu schliessen. Es sei aber hier daran erinnert, dass man bei einem polydispersen System wie Casein aus dem  $\Delta_U$ -Wert natürlich nur auf eine mittlere Teilchengrösse schliessen

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> Proc. Ind. Ac. [A] 5, 128 (1937).

<sup>3)</sup> Ergebn. d. Physiologie 36, 109 (1934).

<sup>4)</sup> Siehe hierzu auch *Lecomte du Noüy*, La température critique du Sérum. Paris 1936.

kann, und zwar sind bei dieser Mittelung die grossen Teilchen wegen des  $V^2$ -Gesetzes bevorzugt.

Die  $\Delta$ -Werte (wenigstens sicher  $\Delta_V$ ) sind vom Neutralsalzgehalt der Lösung abhängig. Auch die Streuintensität ändert sich durch den Salzzusatz. Mit der in Abschnitt VII beschriebenen Photometer-einrichtung konnte festgestellt werden, dass sich die Intensitäten der wässrigen zur Natriumchlorid- zur Kaliumjodid-Lösung verhalten wie 1 : 3 : 2 (Genauigkeit  $\pm 10\%$ .) Der Gang von  $\Delta_V$  und  $J$  ist also entgegengesetzt. Dieselben Beobachtungen wurden schon von *B. J. Holwerda* gemacht<sup>1)</sup>. Die dort angegebenen  $\Delta$ -Werte sind zwar viel grösser als die unsrigen (vermutlich wegen Verwendung eines Photometers), der Gang mit dem Salzgehalt ist aber im selben Sinn wie bei uns. *Holwerda* schloss aus diesen Beobachtungen, dass der Salzzusatz eine Dehydratation (Entquellung) der Teilchen bewirkt, welche wegen des Anstiegs des Brechungsindex vermehrte Streuintensität und wegen des kleineren Volumens Verminderung von  $\Delta_V$  zur Folge hat. In (A IV) ist gezeigt worden, dass diese Erklärung berechtigt wäre, falls die Teilchengrösse ausserhalb des *Rayleigh*-Bereiches liegt. Hiermit ist die Feststellung von *Holwerda* in Widerspruch, dass ihre Systeme dem  $\lambda^{-4}$ -Gesetz gehorchten. Dann dürften sich nämlich theoretisch weder die Intensität noch der Depolarisationsgrad bei Dehydratation der Teilchen ändern.

*H. Nitschmann*<sup>2)</sup> kam kürzlich in einer Untersuchung über den Einfluss von Salzzusatz auf die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung von Caseinlösungen zum Schluss, dass die Dehydratation eine untergeordnete Rolle spielt und dass eher an Aggregationsvorgänge zu denken ist. Ohne aus unseren wenigen Messungen, die überdies an nicht staubfreien Lösungen ausgeführt wurden, bindende Schlüsse zu ziehen, wollen wir doch darauf hinweisen, dass auch andere Erklärungsmöglichkeiten für den Einfluss des Salzgehaltes als diejenige von *Holwerda* bestehen. Nach unseren Messungen sowie auch denen von *Subbaramajah* gehört das Caseinsol als Gesamtsystem nicht mehr dem *Rayleigh*-Bereich an ( $\Delta_H > 1$ ), liegt aber nur wenig darüber. Wegen der starken Polydispersität von Casein<sup>3)</sup> ist anzunehmen, dass auch Teilchen darin enthalten sind, die noch dem Bereich  $d \ll \lambda$  angehören. Wir wollen die folgende Betrachtung für ein stark schematisiertes Modell durchführen. Das System bestehe aus nur zwei isodispersen Fraktionen. Die Teilchengrösse der ersten liege innerhalb des *Rayleigh*-Bereichs, die der zweiten ausserhalb. Bei isotropen Teilchen gibt die erste Fraktion allein den Depolarisationsgrad  $\Delta_1 = 0$ , die zweite dagegen einen endlichen Wert

<sup>1)</sup> Vereen. Expl. Proefzuivelbord. Hoorn 31 (1931).

<sup>2)</sup> Helv. 21, 315 (1938).

<sup>3)</sup> K. O. Pedersen, Bioch. J. 30, 948 (1936).

$\Delta_2$  ( $\Delta_V$ -Werte). Auf dieses System können wir nun die in (A IV) hergeleitete Mischungsformel (20) anwenden. Wegen der Annahme  $\Delta_1 = 0$  lautet sie hier:

$$\Delta_M = \frac{\Delta_2 J_2}{J_1(1 + \Delta_2) + J_2}.$$

Wenn nun irgend ein äusserer Eingriff zur Folge hat, dass die Teilchen der ersten Fraktion sich zusammenlagern, ohne dass aber der *Rayleigh*-Bereich überschritten wird (beispielsweise Parallelaggregation länglicher Teilchen), so bleibt  $\Delta_1 = 0$ , aber  $J_1$  wächst. Daher muss  $\Delta_M$  abnehmen. Intensität und Depolarisationsgrad des Gesamtsystems ändern sich also gegenläufig. Dieselbe Überlegung gilt natürlich auch für den Fall, dass die Lösung staubhaltig ist. Der Staub stellt die zweite Fraktion dar. Staubgehalt würde also die Beobachtungen am Streulicht erklären, falls der Salzzusatz eine Aggregation der Teilchen bewirkt. Wenn man diese triviale Deutung nicht für ausreichend hält, so käme beim Casein im besonderen folgendes in Betracht: Es ist bekannt, dass sich hier die einzelnen Fraktionen auch chemisch nicht unbeträchtlich unterscheiden<sup>1)</sup>; daher ist eine spezifische Einwirkung von Salzzusatz auf einzelne Fraktionen durchaus denkbar, in diesem Fall also stärkere Aggregationswirkung auf die kleineren Teilchen als auf die grösseren. Die Frage könnte durch Untersuchung des Streulichtes an den einzelnen Fraktionen geklärt werden. Die Verhältnisse liegen aber beim Casein recht komplex, wie auch die Arbeit von *Nitschmann* zeigt.

Unter den dargelegten Gesichtspunkten wären auch die Folgerungen von *Subbaramajah* an diesem System zu überprüfen, was aber hier unterbleiben soll.

Gelatine. *Krishnamurti*<sup>2)</sup> hat das Streulicht dieses Systems eingehend untersucht. Seine  $\Delta$ -Werte sind sehr viel höher als die unsrigen. Den von ihm gezogenen Folgerungen, soweit sie einen Einfluss der Teilchengestalt auf  $\Delta$  annehmen, können wir uns nicht anschliessen.

Auf die Arbeit von *Ellisch, Sachsse und Lange*<sup>3)</sup> braucht nicht näher eingegangen zu werden, da die zu erhebenden Einwände theoretischer und methodischer Art bereits an andern Orten besprochen wurden.

## 2. Cellulosederivate.

Diese Substanzen sollten ursprünglich als Modelle dienen, um die von der Theorie geforderte praktische Unabhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Teilchengestalt zu prüfen. Die Methylcellulosen sind ziemlich einheitliche Fraktionen ein und desselben Ausgangsmaterials. *Signer* und *v. Tavel*<sup>4)</sup> konnten zeigen, dass die

<sup>1)</sup> Lit. bei *Nitschmann* l. c.

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. [A] **129**, 490 (1930).

<sup>3)</sup> Bioch. Z. **230**, 93 (1931).

<sup>4)</sup> Helv. **21**, 535 (1938).

Untersuchung in der Ultrazentrifuge zu der Annahme ziemlich gestreckter Einzelmolekeln in der Lösung führt. Diese Fraktionen schienen sich daher für die obige Frage sehr zu eignen. Es zeigte sich aber, dass der Staubgehalt der Lösungen sichere Ergebnisse unmöglich machte. Auch nach scharfer Zentrifugierung zeigen die  $\Delta$ -Werte keine Regelmässigkeit. Als Beispiel für den Einfluss des Zentrifugierens sind die  $\Delta$ -Werte an Präparat IIIb angeführt.

Bei Nitrocellulose sind die Werte regelmässiger. Wie erwartet, zeigt sich kein Ansteigen des Depolarisationsgrades mit wachsender Länge. (Über die Ursache des eher umgekehrten Verlaufes siehe den folgenden Abschnitt.)

Die  $\Delta$ -Werte in Methanol- und Acetonlösung sind verschieden. Dies mag z. T. auf dem grösseren Staubgehalt der Acetonlösung beruhen, welche schwerer zu reinigen ist. Es könnte sich aber auch in sauberen Lösungen ein Unterschied ergeben. Die optische Anisotropie der Nitrocellulose beruht nämlich grossenteils auf den Nitrogruppen, was aus der starken Abhängigkeit der Doppelbrechung vom Nitrierungsgrad hervorgeht. Es ist nun denkbar, dass die Anisotropie der Nitrogruppe durch Solvatation in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedenartig beeinflusst wird<sup>1)</sup>.

Schütteleffekt. An Lösungen von Cellulosederivaten (u. a.) wurde von *Herzog, Kratky* und *Petertil*<sup>2)</sup> die Erscheinung gefunden, dass  $\Delta$  nach Umschütteln der Lösung im nur teilweise gefüllten Gefäss grössere Werte zeigte als vorher, und dass der Wert dann beim Stehenlassen mit der Zeit wieder absank. Öfters wurde auch eine Art Wolkenbildung in der Lösung beobachtet. Diese Erscheinungen wurden von den Autoren mit der Thixotropie der Lösungen in Zusammenhang gebracht.

Wir glauben, dass es sich hier um eine Wirkung des Staubes handeln muss. Solche Lösungen zeigen ja eine ganz besonders starke Neigung, Staub zu sammeln und hartnäckig festzuhalten (grosses Emulgierungsvermögen!). Für Staubgehalt sprechen auch die offenbar ziemlich hohen  $\Delta$ -Werte der Autoren<sup>3)</sup>, welche weit über den unsrigen liegen. Weiterhin zeigte sich, dass man einen solchen Schütteleffekt in besonders hohem Grade erhält, wenn man die Lösung mit Quecksilber umschüttelt (siehe Tabelle). Die Streuintensität und  $\Delta$  nehmen stark zu, und das suspendierte Quecksilber lässt sich durch Zentrifugierung bei 4000 T/min nur sehr mangelhaft entfernen. Schliesslich ist zu sagen, dass in sauberen Lösungen ein Einfluss der Thixotropie (leichtes Verhaken der Teilchen) auf  $\Delta$  theoretisch kaum zu erwarten ist. Bei Gelatine findet man auch in der Tat keine Änderung von  $\Delta$  beim Gelieren<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Überlegung stellt auch *C. Sadron* an (*J. physique Radium* **8**, 481 (1937)).

<sup>2)</sup> *Faraday* **29**, 60 (1933).

<sup>3)</sup> Die Methode ist nicht näher beschrieben, doch entsprechen die Winkelangaben vermutlich unserem  $\varphi$ .

<sup>4)</sup> *Krishnamurti* l. c., sowie eigene Beobachtungen.

### VI. Depolarisationsgrad und Teilchengestalt.

Die ausgeführten Messungen bestätigen den in (A) gezogenen Schluss, dass für dielektrische Stoffe kein Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und Teilchengestalt besteht, da der Anisotropieeinfluss denjenigen der Gestalt meist weit überwiegt. Dieser Schluss konnte jedoch streng nur für den Bereich  $d \ll \lambda$  gezogen werden, da für grössere nichtkugelige Teilchen die Theorie nicht aufgestellt ist. Es war aber aus Analogiegründen vermutet worden, dass auch bei grösseren nichtkugeligen isotropen Teilchen  $\Delta_V$  klein bleiben sollte. Dies wird nun durch die niedrigen  $\Delta_V$ -Werte von Myosin, Casein und Niereneiweiss bestätigt. Diese Stoffe zeigen Strömungsdoppelbrechung, besitzen also längliche Teilchen, deren Grösse aber ausserhalb des *Rayleigh*-Bereichs liegt. Es ist also berechtigt, auch in diesem Bereich  $\Delta_V$  allgemein als ein Mass für die Anisotropie anzusehen.

Die Durchsicht der Tabelle zeigt, dass diese Werte bei den dielektrischen Kolloiden zwischen 0 und etwa 0,02 liegen, also im selben Bereich wie die  $\Delta_V$ -Werte von Gasen und Dämpfen. Die innere Anisotropie ist also von der Grösse und Gestalt der Teilchen unabhängig, was ganz der theoretischen Erwartung entspricht. Weiterhin geht daraus hervor, dass sich verdünnte dielektrische Kolloide bezüglich der Lichtstreuung wie Gase behandeln lassen, was ja auch im theoretischen Teil geschehen ist. (Voraussetzung der Unabhängigkeit der Teilchen.) Ebenso wie bei Gasen tritt erst bei Konzentrationen, die mit denjenigen von Flüssigkeiten vergleichbar werden, eine merkliche Wechselwirkung auf (Konzentrationsdepolarisation).

Die letztere Folgerung wird besonders durch die niedrigen  $\Delta$ -Werte von Eiklar bestätigt. Es handelt sich hier um eine 13-proz. Lösung, wobei  $\Theta_V < 0,002$  bleibt. Dies entspricht ganz der in (A III) durchgeführten Abschätzung.

Aus dem kleinen  $\Delta_V$ -Wert von Myosin folgt, dass dieses Eiweiss praktisch isotrop ist. Dieser Befund steht nicht im Gegensatz zu demjenigen von *H. H. Weber*<sup>1)</sup>, wonach Myosinfäden eine positive Eigendoppelbrechung besitzen. Der Unterschied der Hauptbrechungsindices (spezifische Doppelbrechung) beträgt nämlich etwa  $8 \times 10^{-3}$ , und dies führt bei einem  $n$ -Wert von 1,58 nach den Formeln A (8) und (5) auf einen noch viel kleineren Wert von  $\Delta_V$  als den gemessenen. Das zeigt nur, dass die Doppelbrechung viel geringere Anisotropieen messbar nachzuweisen gestattet als der Depolarisationsgrad. (Gleichsinniges Wirken aller Teilchen!)

Konzentrationsdepolarisation. In (A III) ist gezeigt worden, dass man im *Rayleigh*-Bereich bei Vorliegen länglicher

<sup>1)</sup> *Ergebn. d. Physiologie* 36, 109 (1934).

Teilchen aus der Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta$  eine Formbestimmung  $l/b$  (Länge zu Breite) erhalten kann, wenn diese Abhängigkeit eine Folge des molekularen Feldes ist.

Diese Bedingung ist nun in konzentrierteren Lösungen von Nitrocellulose erfüllt. Dies folgt daraus, dass sowohl  $\Delta_U$  als  $\Delta_V$  hier mit der Konzentration ansteigen. Bei der Nebelwirkung dagegen müsste  $\Delta_V$  sinken. Auch nach der relativ geringen Trübung der Lösungen ist Nebelwirkung bei Verwendung der *Cornu*-Methode auszuschliessen.

Tabelle 7.  
Konzentrationsdepolarisation bei Nitrocellulose.

c (%)	20	10	5	2,5
100 $\Delta_U$	10,6	9,5	8,6	8,0
100 $\Delta_V$	2,7 <sub>5</sub>	2,1 <sub>5</sub>	2,0 <sub>5</sub>	2,1 <sub>5</sub>

Es wurden Messungen an dem Präparat E 620 in Methanol ausgeführt (Tabelle 7). Da die Lösungen nicht zentrifugiert waren, sind die Werte wegen des Staubgehaltes höher als in Tab. 6. Die Abweichungen sind für  $\Delta_V$  kleiner als für  $\Delta_U$ , so dass wir den ersteren Wert für die Berechnung heranziehen wollen. Dies ist auch deshalb vorzuziehen, weil  $\Delta_V$  von der Grösse unabhängig ist und daher die Abschätzung auch bei einer geringen Überschreitung des *Rayleigh*-Bereichs erlaubt sein dürfte. Wir führen in Gl. (A 16)  $\Theta_V$  mit Hilfe der Beziehung  $\Theta_U = 2 \Theta_V$  ein und lösen nach  $l/b$  auf:

$$\frac{l}{b} = \frac{20\pi}{9} \frac{\rho}{c} \frac{\Theta - \Theta_0}{1 + \frac{10}{3}\Theta} \left( \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \right)^2$$

wo jetzt  $\Theta$  für  $\Theta_V$  steht. (Es sei daran erinnert, dass  $\Theta = \Delta/(1 - \Delta)$  ist). Für Nitrocellulose<sup>1)</sup> beträgt der mittlere Brechungsindex 1,58<sup>2)</sup>, also für Methanollösung  $n = 1,186$ . Für die 20-proz. Lösung ist  $\Delta_V = 0,027_5$ . Für  $\Delta_0$  nehmen wir den Wert 0,021<sub>5</sub> an, für  $\rho = 1,87^3)$ . Die Einsetzung dieser Werte ergibt

$$\frac{l}{b} = 25.$$

Für die Dicke  $b$  einer Molekel (kleinster Durchmesser) kann man etwa 5 Å annehmen, so dass  $l = 125$  Å wird. Dies entspricht einer Zahl von 25 Nitroglucoseresten<sup>4)</sup>. Aus dem Molekulargewicht von 24000 berechnet sich dagegen eine Zahl von 81 Resten. Zur Erklärung dieser Differenz wäre daran zu denken, dass die Molekeln in Lösung wahrscheinlich keine starren Stäbchen sind, sondern

<sup>1)</sup> Alle Angaben beziehen sich auf Trinitrocellulose, obwohl das Produkt E 620 wahrscheinlich nicht so hoch nitriert ist.

<sup>2)</sup> Nach der Imbibitionsmethode bestimmt. *Wächter*, Koll. Beih. **20**, 170 (1924).

<sup>3)</sup> Berechnet aus der theoretischen Molekularrefraktion und  $n = 1,58$ .

<sup>4)</sup> Die Länge des Restes ist aus *Röntgen*-Daten bekannt.

mehr der Vorstellung beweglicher Fäden entsprechen. Die hier gefundene Länge würde dann etwa der Länge eines „starrten Teilstückes“ entsprechen. Dieser Schluss setzt aber voraus, dass die Theorie des molekularen Feldes quantitativ richtig und der Staubgehalt der Lösungen nicht unerwartet hoch ist.

Krümmung bei langen Teilchen. Bei Betrachtung der  $\Delta$ -Werte von Methyl- und Nitrocellulose fällt auf, dass gerade die höchstmolekularen Produkte die kleinsten Werte aufweisen. Falls dieses Ergebnis reell ist (es könnte an chemische Unterschiede oder an eine Mitwirkung des Staubes in der beim Casein diskutierten Weise gedacht werden), so käme zur Erklärung die Annahme in Betracht, dass infolge der Beweglichkeit der Teilchen die langen Ketten im Mittel stärker von der gestreckten Form abweichen als die kürzeren. Dies muss sich in einer Herabsetzung des Depolarisationsgrades auswirken, soweit sein Wert auf der Eigendepolarisation beruht. Wenn nämlich die an sich anisotropen Teilstücke eines langen beweglichen Fadens über alle Raumrichtungen verteilt liegen, so wird das induzierte Feld im Mittel dem äusseren Feld parallel sein und ergibt daher  $\Delta_V = \Delta_V = 0$ . Das Teilchen verhält sich wie ein Schwarm anisotroper Molekeln. Für diesen Fall ist bekannt, dass  $\Delta$  sehr klein ist — nämlich bei binären Flüssigkeits-Gemischen in der Nähe der Entmischungstemperatur<sup>1)</sup>. Diese Abnahme von  $\Delta$  mit wachsender Kettenlänge sollte also ebenfalls ein Mass für die Beweglichkeit der Teilchen darstellen. Sie könnte geprüft werden in Fällen, wo durch Zusätze ein Zusammenrollen der gelösten Teilchen anzunehmen ist.

Auf eine ähnliche Frage führt der  $\Delta_V$ -Wert von Kautschuk. Es wurde gefunden  $\Delta_V = 0,0027$ . Dieser Wert ist nun sehr viel niedriger als die Depolarisationsgrade von einfachen gasförmigen aliphatischen Verbindungen mit einer Doppelbindung. Äthylen<sup>2)</sup> z. B. zeigt  $\Delta_V = 0,015$ . Da es wohl in erster Näherung zugänglich ist, die Anisotropie der Doppelbindung an sich zuzuschreiben<sup>3)</sup>, so entsteht die Frage, warum Kautschuk einen so viel niedrigeren Depolarisationsgrad zeigt. Ausser der bei den Cellulosederivaten in Betracht gezogenen Erklärung, dass die Molekeln nicht gestreckt sind, besteht eine weitere Deutungsmöglichkeit, nämlich dass schon benachbarte Doppelbindungen nicht parallel zueinander stehen, sondern windschief. Aus der  $\Delta$ -Messung allein kann keine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten getroffen werden.

<sup>1)</sup> S. z. B. *Rousset*, *Ann. physique* 5, 5 (1936).

<sup>2)</sup> Nach *Stuart*, *Hd. u. Jahrb. chem. Ph.* 8/II (1936).

<sup>3)</sup> Dies entspricht der Annahme, dass die  $\alpha$ , unabhängig von der Nachbargruppe der Doppelbindung ein Rotationsellipsoid bilden.

Bei diesen Betrachtungen wird vorausgesetzt, dass die Teilchen unabhängig voneinander streuen, d. h. weit voneinander entfernt sind. Hierzu siehe auch den folgenden Abschnitt.

Die letzten Überlegungen nähern sich denjenigen von Wöhlisch<sup>1)</sup> zur Erklärung der niedrigen  $\Delta$ -Werte fadenförmiger Eiweisse (Annahme von Knäuelung). Der Unterschied besteht darin, dass der für das gestreckte Teilchen angenommene  $\Delta$ -Wert nicht durch die Gestalt, sondern durch die Anisotropie bedingt ist, und dass auf Knäuelung nicht aus dem Absolutwert von  $\Delta$ , sondern nur aus dem relativen gegenüber einem kürzeren Kettenstück geschlossen werden kann.

Zusammenhang mit der Strömungsdoppelbrechung. Nach der Theorie von Sadron<sup>2)</sup> kann aus den Messungen der Strömungsdoppelbrechung auf die  $\alpha$ -Werte der Teilchen geschlossen werden. Bei fadenförmigen Teilchen erhält man jedoch nur das Verhältnis des  $\alpha$ -Wertes in der Längsrichtung ( $\alpha_1$ ) zum Mittel der  $\alpha$ -Werte in den beiden Querrichtungen ( $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ ); denn bei der Strömungsausrichtung sind die beiden kleinen Dimensionen gleichwertig. Bei Nitrocellulose kann dieses Verhältnis auch aus der Doppelbrechung im festen Zustand erhalten werden.  $\Delta$  ist andererseits eine Funktion der Differenzen der  $\alpha_i$ ; daher kann auch das Verhältnis  $\alpha_2/\alpha_3$  berechnet werden, wenn Messungen der Strömungsdoppelbrechung und des Depolarisationsgrades am selben System vorliegen. Aus diesem Wert können z. B. bei Nitrocellulose Rückschlüsse auf die Lage der Nitrogruppen gezogen werden; doch sei hier nicht näher darauf eingegangen.

### VII. Streuintensität und Teilchengestalt.

Es sollen nun noch einige Überlegungen anschaulicher Art gebracht werden, welche sich mit der Frage der Streuintensität in Lösungen von langen Kettenmolekeln befassen<sup>3)</sup>. Es scheint daraus zu folgen, dass sich die aus thermodynamischen Gründen geforderte Beweglichkeit solcher Molekeln auch bei der Lichtstreuung bemerkbar machen sollte. Eine experimentelle Bestätigung dieser Folgerungen gelang zwar nicht mit Sicherheit, da die zur Verfügung stehenden Hilfsmittel keine völlige Entstaubung der Lösungen erreichen liessen, welche für zuverlässige Intensitätsmessungen nötig ist. Trotzdem vermögen die folgenden Überlegungen vielleicht einiges Interesse darzubieten.

Es ist in (A IV) gezeigt worden, dass Formänderungen dielektrischer Teilchen keine Änderung der Streuintensität nach sich ziehen, solange sie sich im Bereich  $d \ll \lambda$  abspielen. (Wir wollen für alles Folgende daran festhalten, dass diese Bedingung erfüllt ist). Die Zusammenknäuelung eines fadenförmigen Teilchens sollte also zu keiner Intensitätsänderung Anlass geben.

<sup>1)</sup> Bioch. Z. 284, 353 (1936).

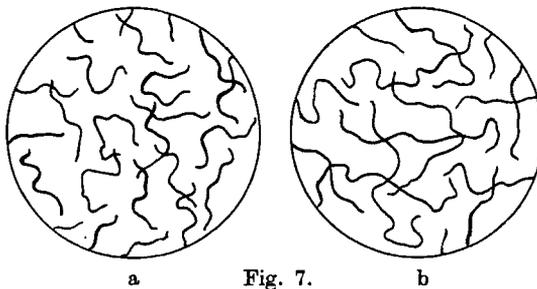
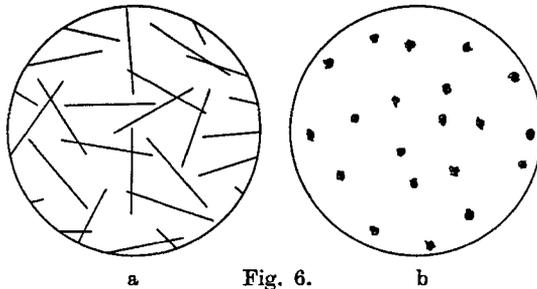
<sup>2)</sup> J. physique Radium 8, 481 (1937).

<sup>3)</sup> Eine quantitative Behandlung dieser Fragen ist in Aussicht genommen.

Bei jener Betrachtung war nun aber stillschweigend vorausgesetzt, dass die Teilchen völlig unabhängig voneinander sind; dies wird hier etwa bedeuten, dass sich die um die Fäden geschlagenen Kugeln („Wirkungssphären“) nicht durchdringen. Es fragt sich nun, ob die Unabhängigkeit der Intensität von der Gestalt erhalten bleibt, wenn sich die Wirkungssphären mehr oder weniger durchdringen.

Zur Beantwortung solcher Fragen ist die in (A) einleitend skizzierte Schwankungstheorie der Lichtstreuung sehr geeignet.

In der Schwankungstheorie werden die streuenden Teilchen als „Schlieren“ gefasst. Die Intensität des gestreuten Lichtes ist um so grösser, je stärker und je inhomogener verteilt die Schlieren sind. (In der Ausdrucksweise der elementaren Theorie heisst das: Je höher  $n$  und je grösser die Teilchen sind.) Als Mass der Homogenität ist die Entropie, oder was dasselbe ist, die Wahrscheinlichkeit der Anordnung anzusehen. Im Zustand grösster Entropie besitzt das System völlig konstante Dichte, daher die minimalste Lichtstreuung. Abweichung von dieser wahrscheinlichsten Verteilung — Dichteschwankungen, „Schlieren“ — geben Anlass zu Streulicht. Wenn wir uns ein Modell eines streuenden Systems dadurch machen, dass wir die Schlieren nach Stärke und Ausdehnung mit schwarz zeichnen, so muss das System desto weniger Streulicht geben, je homogener grau das gezeichnete Bild aussieht. (Dieses Bild muss dabei natürlich von der Grössenordnung der Lichtwellenlänge sein.)



In Fig. 6 sind solche Bilder gezeichnet für gleiche Konzentrationen: a) gestreckter, b) zusammengeknäuelter Fäden gleicher Masse. Die Schwankungstheorie lässt erwarten, dass a schwächer streut als b; denn bei a ist die Verteilung eine viel homogenere. Bei grosser Verdünnung dagegen streuen nach der elementaren Theorie a und b gleich stark.

Daraus wäre zu schliessen: Bei der Verdünnung eines Stäbchen-Sols aus dem Bereich der Durchdringung der Wirkungssphären in denjenigen der Nichtdurchdringung ändert sich die Intensität schwächer als proportional der Verdünnung<sup>1)</sup>. Man kann dies als „Verdünnungseffekt“ bezeichnen. Mit seiner Hilfe sollte es möglich sein, aus dem Intensitätsverlauf bei Verdünnung auf die Stäbchenlänge zu schliessen.

Bei solchen Messungen wird allerdings die Schwierigkeit auftreten, dass die Eigenstreuung des Lösungsmittels bei den nötigen starken Verdünnungen stört. Eine einfache Rechnung ergibt, dass bei der Grenzkonzentration, wo die Wirkungssphären sich gerade berühren, das Verhältnis der Teilchenstreuung zur Eigenstreuung umgekehrt proportional der Teilchenlänge ist. Dies könnte einen gesuchten Verdünnungseffekt vortäuschen.

Ein solcher Verdünnungseffekt findet sich übrigens auch beim Vergleich der Streuintensitäten einer Flüssigkeit und ihres Dampfes<sup>2)</sup>. Der Dampf streut stärker als der Verdünnung entspricht; auch hier werden die Verhältnisse am anschaulichsten durch die Schwankungstheorie erfasst<sup>3)</sup>.

Das Modell starrer gerader Stäbchen entspricht nicht besonders gut den Vorstellungen, die man über die Form langer Kettenmolekeln mit freien Drehbarkeiten in Lösung hat. Was ist nun zu erwarten, wenn man statt dessen die Vorstellung beweglicher Fäden einführt? Man kann beispielsweise fragen, wie sich die Streuintensität in einer Styrol-Lösung bei der Polymerisation ändert. Fig. 7 zeigt die Bilder für zwei Stadien der Kettenlänge. Sie müssen für das Licht sehr ähnlich „aussehen“, die Streuintensität sollte also etwa dieselbe sein. Allgemein gesagt, sollte die Streuintensität mit wachsender Kettenlänge einer Sättigung zustreben. Dies müsste etwa dort beginnen, wo die Wirkungssphären miteinander in Berührung kommen, sollte also bei konzentrierten Lösungen früher erreicht sein als bei verdünnten.

Eine Konstanz der Intensität bei wachsender Teilchengrösse widerspricht völlig dem *Rayleigh*'schen Gesetz. Nach A (1) sollte bei konstanter streuender Masse ( $NV = \text{const.}$ ) die Intensität dem Teilchenvolumen proportional sein, hier also der Kettenlänge oder

<sup>1)</sup> Dies lässt sich auch so ausdrücken: die Teilchengrösse ist in konzentrierter Lösung scheinbar verringert, die Teilchenzahl also erhöht.

<sup>2)</sup> Für Verhältnisse weit vom kritischen Punkt.

<sup>3)</sup> *Cabannes*, La diff. moléc. de la lumière, S. 200 ff.

dem Molekulargewicht. Man sieht, dass dies offenbar nur so lange gilt, als sich die Wirkungssphären nicht berühren.

Es fragt sich, ob diese Sättigung der Streuintensität in gleicher Weise auch bei starren geraden Stäbchen zu erwarten ist. Dies käme im Speziellen auf die Frage hinaus, ob es etwa möglich ist, in einer beweglichen Molekel die Länge der „starren Teilstücke“ zu bestimmen. Die folgende Überlegung scheint zu zeigen, dass bei starren Stäbchen eine weniger ausgesprochene Sättigung zu erwarten ist, als bei beweglichen. Es seien zwei Bilder gegeben wie Fig. 6a und Fig. 7a: Gleiche Zahlen gleich langer Teilchen bei starker Durchdringung der Wirkungssphären, im ersten Fall gestreckte, im zweiten bewegliche Fäden. Es sei die Aufgabe gestellt, mit der halben Zahl doppelt so langer Teilchen möglichst auch in den Einzelheiten ähnliche Bilder zu erzeugen. Dies wird mit beweglichen Teilchen viel besser gelingen als mit starren. Die Umkehrung, thermodynamisch-statistisch ausgedrückt, lautet: Bei Halbierung von starren Teilchen wird man relativ viel mehr neue Lagemöglichkeiten erhalten als bei beweglichen, d. h. eine homogenere Verteilungsmöglichkeit; daher weniger Streulicht, also keine Sättigungserscheinungen. Man kann sagen: Bewegliche Teilchen verhalten sich in konzentrierterer Lösung annähernd so, als ob sie aus mehreren kleineren Stücken zusammengesetzt sind. Wir kommen hier also theoretisch zum selben Schluss, den *W. Haller*<sup>1)</sup> und *K. H. Meyer*<sup>2)</sup> aus dem thermodynamischen Verhalten solcher Molekeln gezogen haben.

Messungen. Um die letzte Folgerung zu prüfen, können statt der Verfolgung der Intensität bei der Polymerisation auch vergleichende Messungen an Polymer-homologen gleicher Grundkonzentration ausgeführt werden.

Hierzu wurde die Apparatur zur  $\Delta$ -Bestimmung in folgender Weise abgeändert: Hinter die Abbildungslinse wurde ein Prisma der in Fig. 8 gezeichneten Gestalt eingeschaltet, welches die Hälfte des Primärlichtes abzweigte. Dieser Strahl durchsetzte

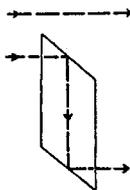


Fig. 8.

eine zweite Küvette, welche sich unterhalb der ersten befand. Durch ein zweites gleiches Prisma wurden die beiden Streulichtbilder dicht übereinander gebracht. An die Stelle von Wollaston und Nicol trat eine Pupillenblende und Lupe. Zwischen erstem Prisma und

<sup>1)</sup> Koll. Z. **61**, 270 (1932); **78**, 341 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. **18**, 307 (1935); Z. physikal. Ch. [B] **40**, 108 (1938).

unterer Kuvette befand sich ein Stufenkeil, welcher aus Lagen von 0, 3, 6, 9, 12 und 15 Mikroskopdeckgläschen bestand. (Schwächung durch Reflexion.) Wenn die untere Kuvette die stärker streuende Lösung enthält, kann durch Verschieben des Keils Gleichheit der Bilder hergestellt werden. Die Eichung geschah so, dass in die beiden Kuvetten verschiedene bekannte Konzentrationen desselben Sols gebracht wurden, als welches eine Stärkelösung verwendet wurde. Die Schwächung einer Stufe betrug 25%, die Durchlässigkeiten waren daher:

Stufe	1	2	3	4	5	6
Durchlässigkeit (%)	100	75	56	42	31	23

Die Einstellgenauigkeit betrug ungefähr eine Stufe, der Fehler des Intensitätsverhältnisses also etwa  $\pm 10\%$ .

Mit dieser Apparatur wurden die von *Signer* und *Liechti*<sup>1)</sup> fraktionierten Methylcellulosen untersucht. Die Intensitäten gleich konzentrierter Lösungen (0,1%) gingen aber nicht einmal monoton mit dem Molekulargewicht. Ein geringer Staubgehalt, der die Messung der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung und die Untersuchung in der Ultrazentrifuge gar nicht stört, machte die Intensitätsmessungen illusorisch und liess sich auch durch starkes Zentrifugieren, wie in Abschnitt IV beschrieben, nur teilweise beseitigen. Dies dürfte wohl mit dem starken Emulgiervermögen der Methylcellulose zusammenhängen. Zum selben Resultat führten ja auch die  $\Delta$ -Messungen.

Bessere Ergebnisse wurden mit den drei zentrifugierten Präparaten von Nitrocellulose E 400, 620 und 950 in Methanol erzielt. Die Streuintensitäten der 0,2-proz. Lösungen verhielten sich wie 1:1,1:1,8 (Filter OG1), die entsprechenden Molekulargewichte aber wie 1:1,4:3,7. (Siehe Abschnitt IV.) Aus dem Vergleich dieser Zahlen folgt, dass ein Sättigungseffekt vorhanden ist. Doch möchten wir die angegebenen Zahlenwerte nicht als völlig gesichert ansprechen, da die Staubfreiheit der Lösungen und die chemische Identität der Präparate nicht erwiesen ist.

Es sei noch eine Bemerkung angefügt über den Depolarisationsgrad in derartigen Systemen. In der Schwankungstheorie ist der Wert von  $\Delta$  durch die Schwankungen der Anisotropie gegeben. Wir betrachten das Modell gerader Stäbchen und wollen der Anschaulichkeit halber annehmen, dass es sich um lineare Oszillatoren handelt. Für weit getrennte Wirkungssphären ergibt die elementare Theorie (A I):  $\Delta_{\sigma} = 1/2$ . Bei starker Durchdringung der Wirkungssphären sollte man einen kleineren Wert erwarten, da die Volumelemente wegen des Gehalts an verschieden liegenden Teilstücken isotroper werden. Bei beweglichen Fäden wäre ein derartiger Effekt weniger

<sup>1)</sup> Helv. 21, 530 (1938).

zu erwarten, da sich bei grosser Verdünnung auch schon das Einzelteilchen „isotropisiert“.

Es scheint nicht ausgeschlossen, dass durch Überlegungen dieser Art manche der aus der elementaren Theorie gezogenen Schlüsse modifiziert werden könnten.

Es sollte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass Streulichtmessungen an Lösungen von Hochmolekularen wohl zur Beantwortung verschiedener Fragen herangezogen werden können, die heute von Interesse sind. Die Untersuchung von Naturprodukten scheint aber wegen der Schwierigkeit der Staubentfernung nicht geeignet zu sein. Besser würden sich wohl Lösungen von künstlichen Hochpolymeren eignen, die vor der Polymerisation durch Ultrafiltration gereinigt werden können. Auch die Untersuchung der Lichtstreuung in der Ultrazentrifuge käme in Betracht.

Zum Schlusse gebührt mein aufrichtiger Dank: Herrn Prof. *A. v. Muralt* für die Anregung zu dieser Untersuchung und die Beschaffung der optischen Ausrüstung, Herrn Prof. *Signer* und seinen Mitarbeitern für Überlassung zahlreicher Präparate, Hilfe bei den Viskositätsmessungen und viele Ratschläge, Herrn Prof. *K. H. Meyer* (Genf), ebenfalls für verschiedene Präparate, Herrn Dr. *Köstler* (Landw. Versuchsanstalt Liebefeld-Bern) für die Erlaubnis, die Zentrifuge benutzen und Messungen in seinem Institut ausführen zu dürfen, und Herrn Prof. *A. Frey* (Med. Klinik Bern) für die Benützung des Nephelometers.

### Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit welcher Depolarisationsgrade bis 0,0005 gemessen werden können. Es wird die Methode von *Cornu* verwendet (Betrachtung eines schmalen Streukegels mit Wollaston und Nicol). Die verschiedenen Fehlerquellen werden besprochen; es wird experimentell festgestellt, dass die Öffnungskorrektur  $< 0,001$  ist.

2. Ein Vergleich verschiedener Messmethoden zeigt, dass die an Kolloiden gefundenen  $\Delta$ -Werte sehr stark von der optischen Anordnung abhängen. Das *Martens*'sche Polarisationsphotometer ist dabei gleichwertig einer Anordnung, bei der das Streulichtfeld durch eine Blende begrenzt wird (Blendenmethode). Es wird gezeigt, dass die  $\Delta$ -Werte nach der Blendenmethode im wesentlichen durch die Stärke der Mehrfachstreuung in der Lösung bestimmt werden, während diejenigen nach der *Cornu*-Methode fast unabhängig davon sind. Die Werte nach der letzteren sind daher in einem grösseren Bereich von der Konzentration unabhängig.

3. Die Ergebnisse der  $\Delta$ -Bestimmung an einer Anzahl Eiweisse, Cellulosederivate und anderer Stoffe werden mitgeteilt. Sie bestätigen die theoretischen Schlüsse der ersten Mitteilung in folgenden Punkten:

- a) Kein Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und Teilchengestalt bei dielektrischen Kolloiden.
- b)  $\Delta_V$ -Werte derselben Grössenordnung wie bei niedrigmolekularen organischen Gasen und Dämpfen. (Ähnliche Anisotropie.)
- c) Kleine  $\Delta_V$ -Werte bei isotropen nichtkugeligen Teilchen auch im Bereich  $d \sim \lambda$ .
- d) Kein Einfluss des molekularen Feldes bei Konzentrationen unter 1%.

4. Eine Formbestimmung auf Grund der Konzentrationsdepolarisation in konzentrierten Nitrocelluloselösungen ergibt eine kleinere Teilchenlänge als der Länge der Molekel entspricht. Zur Deutung wird die Beweglichkeit der Molekel herangezogen.

Ein Vergleich der  $\Delta_V$ -Werte hochmolekularer Methyl- und Nitrocellulose sowie des Kautschuks mit entsprechenden kleineren Molekeln führt dazu, dieselbe Erklärung in Betracht zu ziehen.

Es wird gezeigt, dass die beim Casein beobachtete Abnahme von  $\Delta_V$  und Zunahme der Streuintensität bei Salzzusatz ausser durch Dehydratation auch durch eine spezielle Aggregation der Teilchen erklärt werden kann.

5. Anschauliche Betrachtungen auf Grund der Schwankungstheorie der Lichtstreuung lassen erwarten, dass bei der Verdünnung einer Lösung von langgestreckten Teilchen die Intensität schwächer als proportional der Verdünnung abnimmt. (Verdünnungseffekt.)

Beim Vergleich der Streuintensitäten in gleich konzentrierten Lösungen von kettenförmigen Polymer-homologen ist im Gegensatz zum *Rayleigh'schen* Gesetz zu erwarten, dass die Intensität mit wachsender Kettenlänge einem Grenzwert zustrebt. Dies sollte für bewegliche Fäden ausgesprochener der Fall sein als für starre Stäbchen.

Vergleichende Intensitätsmessungen an Nitrocelluloselösungen scheinen einen solchen Sättigungseffekt zu ergeben.

Hallerianum Bern (Physiologisches Institut der Universität).

---