

## 120. Die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens krystallisierter Cellulose von der Temperatur

von A. Frey-Wyssling und K. Wuhrmann.

(6. VI. 39.)

Flüssigkeiten besitzen eine um etwa eine Zehnerpotenz grössere Abhängigkeit ihres Lichtbrechungsvermögens von der Temperatur als krystallisierte Substanzen. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diesen auffallenden Unterschied der Temperaturempfindlichkeit mit der Natur der Bindungskräfte in Beziehung bringt, die den verschiedenen Phasen ihre Kohäsion verleihen: Während in einer Flüssigkeit der Zusammenhang der Molekeln nur durch *Van der Waals'sche* Kohäsionskräfte bedingt ist, bewirken in Krystallgittern etwa zehnmal so grosse Valenzkräfte den Zusammenhalt. Diese starke Verschiedenheit der Bindungskräfte gilt allerdings nur, wenn man als Vergleichsobjekt Hauptvalenz- oder Ionengitter wählt. Bei den Molekelgittern der organischen Verbindungen liegen die Verhältnisse anders. Hier sind die Bindungskräfte wie bei Flüssigkeiten vom Typus der *Van der Waals'schen* Kohäsionskräfte. Man sollte daher erwarten, dass die organischen Molekelgitter einen stärkeren Temperaturgang ihrer Brechungsindices aufweisen als anorganische Krystalle.

Besonders interessant liegen die Verhältnisse bei den Ketten-gittern, in denen längs der Kettenachse Hauptvalenzkräfte, senkrecht dazu dagegen *Van der Waals'sche* Kohäsionskräfte wirksam sind. Sie sollten deshalb bezüglich ihrer optischen Temperaturempfindlichkeit eine Mittelstellung einnehmen; denn während ein temperaturabhängiges Auseinanderweichen der Fadenmolekeln leicht vorstellbar ist, können in der Kettenrichtung nur sehr kleine Abstandsänderungen auftreten.

Beim Kettengitter der Cellulose steht zur Zeit die Frage zur Diskussion<sup>1)</sup>, ob die Kettenmolekeln gegenseitig hie und da durch hauptvalenzmässige Querbindungen, z. B. in Form von Ätherbrücken, miteinander verbunden seien. Solche Querbrücken könnten die begrenzte Quellbarkeit und die Unlöslichkeit der Cellulose verständlich machen. Viele solche Querbrücken würden jedoch bewirken, dass nicht mehr ein Kettengitter, sondern ein Hauptvalenzgitter vorliegen würde. Optisch müsste sich dann die Cellulose in ihrer Temperaturabhängigkeit ähnlich wie Verbindungen mit Hauptvalenzgittern verhalten.

<sup>1)</sup> H. Mark, Papierfabr. **69**, 1031 (1938).

Diese Erwägungen haben uns veranlasst, den Temperaturgang der Brechungsindices der krystallisierten Cellulose bei der Ramiefaser zu bestimmen. Die optischen Verhältnisse dieses ausgezeichneten Objektes sind sehr gut untersucht; doch hat man bisher die Möglichkeit einer Temperaturabhängigkeit nicht in Betracht gezogen, da man der Meinung war, der Temperaturgang liege ausserhalb der zu erreichenden Messgenauigkeit und könne wie bei andern festen Verbindungen vernachlässigt werden. Da die Messung der Brechungsindices nach der *Becke*'schen Methode erfolgt, sollte wegen der Temperaturabhängigkeit der Einschlussflüssigkeiten trotzdem bei definierten Temperaturen gemessen werden<sup>1)</sup>. Diese Vorsichtsmassregel ist nicht immer berücksichtigt worden<sup>2)</sup>. *Kanamaru* hatte seine Fasern einem besonders sorgfältigen Reinigungsverfahren unterworfen; hievon wurde in der vorliegenden Arbeit abgesehen, da die verwendeten Ramiefasern von einem Kammzug der *Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft Emmendingen* einen genügenden Reinheitsgrad aufweisen.

#### Untersuchungsmethode.

Bastfasern mit richtiger Fasernstruktur verhalten sich in erster Näherung wie optisch einachsige Körper, da sie im Polarisationsmikroskop gerade auslöschen und auf dem Querschnitt annähernd isotrop erscheinen. Bis heute ist es nicht gelungen, die drei Hauptbrechungsindices der monoklin krystallisierenden Cellulose  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$  und  $n_\gamma$  zu messen. Da das Krystallgitter eine gewisse Tendenz zu pseudotetragonaler Ausbildung besitzt, oder weil auf dem Querschnitt statistische Isotropie herrscht, oder aus beiden Gründen, sind die beiden zu erwartenden Brechungsindices senkrecht zur Faserachse einander sehr ähnlich, so dass wir schreiben können  $n_\alpha \sim n_\beta = n_o$ , wobei unter  $n_o$  der ordentliche Brechungsindex eines optisch einachsigen Körpers zu verstehen ist. Der ausserordentliche Brechungsindex  $n_a$  parallel zur Faserachse ist viel grösser als  $n_o$ ; es liegt also ein optisch positiver Körper vor.

Die beiden Hauptbrechungsindices  $n_a$  und  $n_o$  werden gemessen, indem man die *Becke*'sche Linie der Fasern im Polarisationsmikroskop über dem Polarisator bei ausgeschaltetem Analysator durch geeignete Einschlussflüssigkeiten zum Verschwinden bringt. Das Brechungsvermögen dieser Flüssigkeiten wird dann am Refraktometer gemessen. Stellt man die Faser parallel zur Schwingungsebene des Polarisators, so gelangt  $n_a$  zur Messung, steht die Faser dagegen senkrecht zur Orientierung des Nicols, so misst man  $n_o$ . Da die Cellulosefasern Mischkörper mit Durchdringungsstruktur vorstellen, kann die Einbettung in die verwendeten Flüssigkeiten nicht durch

<sup>1)</sup> *W. J. Schmidt*, Hdb. biol. Arbeitsmeth. Abt. V, Teil 10, S. 866 (1935).

<sup>2)</sup> *K. Kanamaru*, Helv. **17**, 1047, 1425 (1934).

rasche Immersion (Umhüllung) erfolgen wie in der Mineralogie, sondern es hat der Messung eine vollständige Imbibition (Durchtränkung) der Fasern vorauszugehen, um die vorhandenen Effekte der Stäbchen-doppelbrechung des vorliegenden Stäbchenmischkörpers auszu-schalten<sup>1)</sup>2).

Da es sehr langwierig ist, eine geeignete Mischflüssigkeit herzustellen, bei der das Brechungsvermögen von Objekt und Einschlussmittel nach erfolgter Imbibition gerade für die D-Linie übereinstimmen, wurde in dieser Arbeit von der Verschiedenheit der Dispersion fester und flüssiger Stoffe Gebrauch gemacht<sup>3)</sup>. Nach diesem Verfahren sucht man ein Flüssigkeitsgemisch, das die *Becke'sche* Linie im Natriumlicht annähernd zum Verschwinden bringt, und verändert dann die Wellenlänge der Lichtquelle im grossen Monochromator von *Leitz*, bis das Bild der Faser vollständig verschwunden ist. Durch die Verwendung abgestufter Flüssigkeitsgemische erhält man nach dieser Methode nicht nur das Brechungsvermögen, sondern zugleich auch die Dispersion des Untersuchungsobjektes.

Die Messung des Brechungsvermögens der verwendeten Flüssigkeiten erfolgte im Refraktometer von *Abbe*. Dieses Instrument gestattet neben dem Brechungsindex  $n_D$  der untersuchten Flüssigkeit zugleich auch deren Dispersion  $n_F - n_C$  zu messen. Die Dispersionskurven der verwendeten Flüssigkeitsgemische werden als Gerade auf sogenanntes Dispersionspapier (hyperbolisch lineares Netz, *Schleicher & Schüll*, No. 405  $\frac{1}{2}$ ) eingetragen. Auf jeder Geraden dieser Kurvenschar findet sich dann ein Punkt der Dispersionskurve des Untersuchungsobjektes, so dass man diese nach einer genügenden Anzahl von Messungen (ebenfalls als Gerade) konstruieren kann. Der genaue Wert von  $n_D$  des Untersuchungsobjektes kann dann dieser Dispersionskurve entnommen werden (Fig. 1).

Um die Beobachtungstemperatur variieren zu können, wurde das Polarisationsmikroskop mit einem Heiztisch versehen, dessen Temperatur durch strömendes Wasser im Bereiche von der Gefrier- bis gegen die Siedetemperatur des Wassers reguliert werden konnte. Das Wasser stammte aus einem Thermostaten und wurde gleichzeitig auch durch die Heizprismen des *Abbe'schen* Refraktometers geleitet, so dass Beobachtungs- und Messtemperatur ganz genau miteinander übereinstimmten. Die Möglichkeit, das Refraktometer mit Wasser zu heizen, war die Ursache, dass auch für das Mikroskop ein Wärmetisch mit Wasser- statt mit elektrischer Heizung verwendet wurde.

Die gesamte Apparatur bestand somit: 1) aus einem Polarisationsmikroskop mit einer *Leitz*-Punktlichtlampe und dem grossen *Leitz*-

<sup>1)</sup> *A. Frey*, Koll. Beih. **23**, 40 (1926) (*Ambrom-Festschrift*).

<sup>2)</sup> *Madeleine Meyer* und *A. Frey-Wyssling*, Helv. **18**, 1428 (1935).

<sup>3)</sup> *A. Frey-Wyssling*, Helv. **19**, 900 (1936).

Monochromator als Lichtquelle, 2) aus dem *Abbe*-Refraktometer und 3) aus einem Wasserthermostaten, der das Beobachtungsinstrument (Polarisationsmikroskopisch) und das Messinstrument (Refraktometer) auf genau die gleiche Temperatur heizte oder kühlte. Die Messungen erfolgten so, dass die Fasern in einem Tröpfchen einer geeigneten Imbibitionsflüssigkeit auf den Heiztisch gebracht und dann die *Becke*'sche Linie des mikroskopischen Bildes durch Variation der Wellenlänge der monochromatischen Lichtquelle zum Verschwinden gebracht wurde. Gleichzeitig gelangte das Brechungsvermögen und die Dispersion der verwendeten Flüssigkeit auf dem geheizten Refraktometer zur Messung.

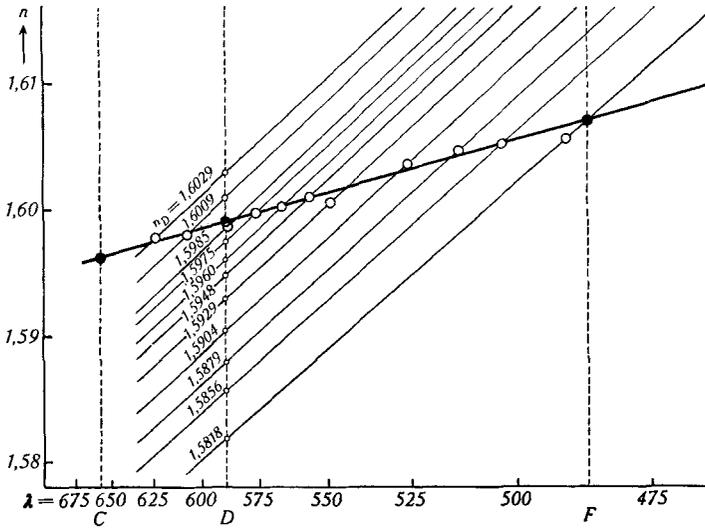


Fig. 1.

Ermittlung von  $n_C$ ,  $n_D$  und  $n_F$  (\*) des grossen Brechungsindex  $n_a$  bei  $30,8^\circ \text{C}$ .

Abszissen: Wellenlänge  $\lambda$  in  $m\mu$ ; Ordinaten: Brechungsindex  $n$ .

Dispersionskurvenschar von abgestuften Flüssigkeitsgemischen mit  $n_D$  von 1,5818 bis 1,6029.  $\circ$  = Wellenlängen des monochromatischen Lichtes, in welchem das Bild der Faser verschwindet.

Als Einschlussflüssigkeiten wurden Gemische von Amylalkohol ( $n_D^{20} = 1,4960$ ) und Zimmtöl ( $n_D^{10} = 1,6059$ ) verwendet. Da bei höheren Temperaturen das Zimmtöl für die Messung von  $n_a$  nicht mehr ausreichte, wurde ausserdem noch Chinolin ( $n_D^{20} = 1,6193$ ) zu Hilfe genommen.

### Messergebnisse und Diskussion.

Die Messungen wurden bei 6 verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, für die Wellenlängen  $C = 656 \text{ m}\mu$ ,  $D = 589 \text{ m}\mu$  und  $F = 486 \text{ m}\mu$ . Die

**Tabelle 1.**  
Brechungsindices der Ramiefaser, gemessene Werte

C°	C		D		F	
	$n_a$	$n_o$	$n_a$	$n_o$	$n_a$	$n_o$
3°	1,5982	1,5308	1,6007	1,5325	1,6078	1,5384
13,3°	1,5967	1,5303	1,5999	1,5328	1,6094	1,5398
20,6°	1,5965	1,5297	1,5993	1,5322	1,6075	1,5396
30,8°	1,5962	1,5280	1,5990	1,5306	1,6071	1,5384
40,7°	1,5959	—	1,5988	—	1,6088	—
50,5°	1,5956	1,5285	1,5986	1,5305	1,6079	1,5360

Werte zeigen mit wenigen Ausnahmen (die durch die Inkonzanz des inneren Aufbaues dieses biologischen Objektes gegeben sind), einen regelmässigen Temperaturgang. Mit Hilfe der Ausgleichsrechnung können die Geraden von Fig. 2 gewonnen werden, die annähernd parallel zueinander verlaufen. Auf ihnen liegen die wahrscheinlichen Werte der Brechungsindices. Sie sind als korrigierte Werte in Tabelle 2 vereinigt.

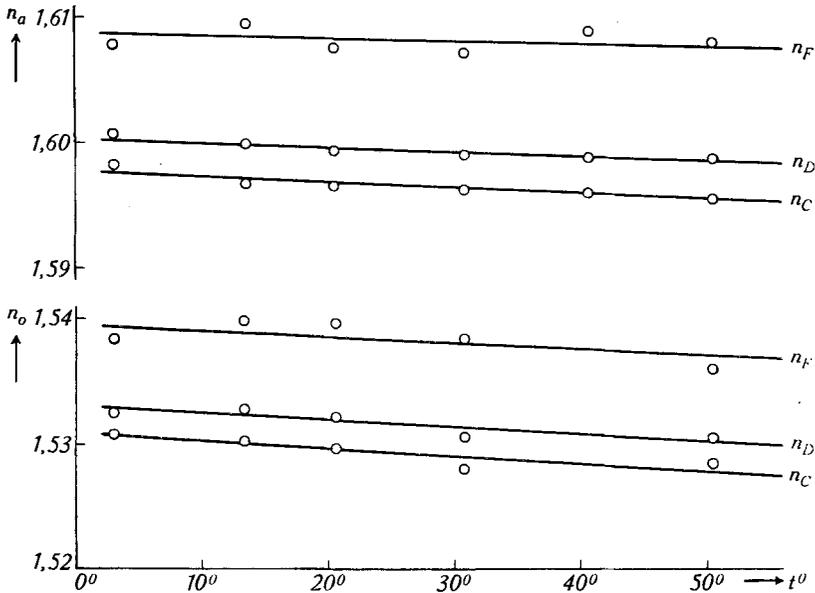


Fig. 2.

Temperaturgang der Brechungsindices  $n_a$  und  $n_o$  für die Wellenlängen F, D und C. Abszissen: Temperatur  $t^\circ$ ; Ordinaten: Brechungsindices  $n$ .  $\circ$  = gemessene Werte.

Die Tabelle enthält neben den Werten für  $n_a$  und  $n_o$ , die Doppelbrechung  $\Delta n$  für die verschiedenen Temperaturen und Wellenlängen, sowie die Dispersion  $n_F - n_C$  und die Dispersion der Doppelbrechung. Beide weisen einen kleinen Gang mit der Temperatur auf. Die Dis-

persion der Doppelbrechung ist gleich wie bei Quarz und Gips (1,03), und entfernt sich auch in Abhängigkeit der Temperatur nicht wesentlich von diesem Werte, so dass die Interferenzfarben der Cellulose denen von Gips und Quarz ganz genau entsprechen.

**Tabelle 2.**  
Brechungsindices der Ramiefaser, korrigierte Werte.

C°	C		D		F	
	$n_a - n_o = \Delta n_C$		$n_a - n_o = \Delta n_D$		$n_a - n_o = \Delta n_F$	
0,0°	1,5977 - 1,5310 = 0,0667		1,6003 - 1,5331 = 0,0672		1,6088 - 1,5395 = 0,0693	
20,0°	1,5969 - 1,5297 = 0,0672		<b>1,5996 - 1,5319 = 0,0677</b>		1,6083 - 1,5385 = 0,0698	
50,0°	1,5955 - 1,5278 = 0,0677		1,5985 - 1,5302 = 0,0683		1,6075 - 1,5370 = 0,0705	
$dn \times 10^5$	-4,4	-6,4	-3,6	-5,8	-2,6	-5,0
C°	Dispersion $n_F - n_C$		Dispersion der Doppelbrechung			
	$n_a$	$n_o$	$\frac{\Delta n_F}{\Delta n_C}$			
0,0°	0,0111	0,0085	1,038			
20,0°	0,0114	0,0088	1,039			
50,0°	0,0120	0,0092	1,041			

Die wichtigste Grösse von Tabelle 2 ist der Gang der Brechungsindices in Funktion der Temperatur. Die Veränderung je C° wird als  $dn$  bezeichnet und in Werten von  $dn \times 10^5$  angegeben. Man erkennt, dass der Gang für den grossen Brechungsindex  $n_a$  für alle Lichtarten wesentlich kleiner ist als für den kleinen Brechungsindex  $n_o$ .

Um die erhaltenen Zahlen mit der Temperaturabhängigkeit der Lichtbrechung anderer Substanzen vergleichen zu können, sind in Tabelle 3 eine Anzahl  $dn_D$ -Werte aus *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl. (*L. & B.*) und den *Critical Tables* (*C. T.*) zusammengestellt. Über die  $dn_D$ -Werte organischer fester Substanzen sind leider keine Daten bekannt.

Tabelle 3 belegt die eingangs erwähnte Tatsache, dass der Temperaturgang des Brechungsvermögens von Flüssigkeiten ungefähr eine Zehnerpotenz grösser ist als diejenige von festen Substanzen. Trotz der grossen Unterschiede, die innerhalb der Gruppe der festen und der flüssigen Stoffe vorkommen (die  $dn$ -Werte der Flüssigkeiten gelten nur für den angegebenen Temperaturbereich), wird dieser grundlegende Unterschied nicht verwischt. Dies gilt auch für die Absolutwerte des Temperaturganges der Krystallgitter, die mit steigender Temperatur optisch dichter werden (Diamant, Kalkspat), anstatt sich aufzulockern.

Fügen wir nun die gefundenen Cellulose-Werte in Tabelle 3 ein, so liegen sie gerade in der Mitte zwischen festen und flüssigen Stoffen. Während der  $dn_D$ -Wert für den Brechungsindex  $n_a$  parallel zum

Kettengitter ungefähr so gross ist wie bei Kochsalz, ist derjenige für  $n_o$  senkrecht zur Faserachse fast doppelt so gross und leitet zu der Grössenordnung der Temperaturabhängigkeit bei Flüssigkeiten über, da er beinahe den  $dn_D^{20}$ -Wert des Wassers erreicht.

Tabelle 3.

Temperaturabhängigkeit der Lichtbrechung  $dn_D$  und des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$ .

	$dn_D^{20} \times 10^5$	Quellen- angabe	$\beta \times 10^5$	Quellen- angabe
Diamant . . . . .	+ 1,9	C. T. VII. p. 12	+ 0,089	C. T. III. p. 21
Kalkspat    opt. Achse	+ 1,213	L. & B. S. 919	+ 2,561	L. & B. S. 1229
⊥ opt. Achse	+ 0,240	„ S. 919	- 0,552	„ S. 1229
Quarz    opt. Achse	- 0,642	„ S. 919	+ 0,748	„ S. 1229
⊥ opt. Achse	- 0,539	„ S. 919	+ 1,372	„ S. 1229
Flusspat . . . . .	- 1,089	„ S. 919	+ 1,911	„ S. 1221
Kochsalz . . . . .	- 3,622	„ S. 919	+ 4,039	„ S. 1221
<b>Cellulose    opt. Achse</b>	<b>- 3,6</b>		<b>- 2 ± 2</b>	<i>Hengstenberg</i>
⊥ opt. Achse	<b>- 5,8</b>		<b>+ 6 ± 1</b>	<i>&amp; Mark<sup>1)</sup></i>
Wasser . . . . .	- 7,9 (20°)	C. T. VII. p. 17	+ 6,9 (20°)	C. T. III. p. 26
Glycerin . . . . .	- 20 (18–22°)	C. T. VII. p. 12	+ 16,8 (-)	L. & B. S. 1234
Amylalkohol (Gä- rungs-) . . . . .	- 40 (16–26°)	C. T. VII. p. 12	+ 30,1(-15–80°)	„ S. 1233
Äthylalkohol . . . . .	- 40,4 (9–38°)	L. & B. S. 669	+ 36,7 (0–30°)	„ S. 1224
Zimmtsäure-äthylester	- 49,2 (13–92°)	„ S. 972	—	
Benzol . . . . .	- 64,5 (10–30°)	„ S. 971	+ 41,6 (0–80°)	„ S. 1234

Die gefundene Mittelstellung der kristallisierten Cellulose zwischen festen und flüssigen Substanzen gilt nicht nur für das Lichtbrechungsvermögen, sondern auch für die mit der optischen Dichte in Zusammenhang stehenden thermischen Ausdehnung. *Hengstenberg* und *Mark*<sup>1)</sup> haben die thermische Dilatation des Cellulosegitters im Temperaturintervall flüssige Luft/Zimmertemperatur röntgenometrisch bestimmt und gefunden, dass in der Faserrichtung eine schwache Verkürzung auftritt, die allerdings wegen des grossen mittleren Fehlers nicht zuverlässig ist, während senkrecht zur Faserachse eine beträchtliche Auflockerung nachweisbar ist. (Die Verhältnisse liegen also gerade umgekehrt wie beim Kalkspatgitter, wo sich mit steigender Temperatur die Achse dehnt, während senkrecht dazu eine Schrumpfung auftritt). In Tabelle 3 sind die für Cellulose gefundenen Werte eingetragen und mit dem linearen Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  der übrigen Stoffe verglichen. Für die Flüssigkeiten ist  $\frac{1}{3}$  des kubischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  für 20° C angegeben, um einen

<sup>1)</sup> *J. Hengstenberg* und *H. Mark*, Z. Kryst. **69**, 271 (1928).

Vergleich mit den linearen Ausdehnungskoeffizienten der festen Stoffe zu ermöglichen.

Auch für die thermische Ausdehnung hält die Cellulose die Mitte zwischen festen und flüssigen Substanzen. Namentlich die Dilatation quer zur Richtung des Kettengitters erreicht einen flüssigkeitsähnlichen Wert, indem er nicht viel hinter der linearen Ausdehnung des Wassers bei 20° C zurücksteht.

#### Zusammenfassung und Schlussbetrachtung.

Die Abhängigkeit der beiden Hauptbrechungsindices, der Doppelbrechung, der Dispersion und der Dispersion der Doppelbrechung von der Temperatur ist bei kristallisierter Ramiecellulose mit Hilfe der *Becke*-Methode bestimmt worden.

Die kristallisierte Cellulose nimmt hinsichtlich des Temperaturganges ihres Lichtbrechungsvermögens und ihrer thermischen Ausdehnung eine Mittelstellung zwischen festen und flüssigen Substanzen ein. Diese Feststellung spricht für den Kettengitteraufbau der untersuchten Bastfasern. Sie lässt vermuten, dass im gereinigten Ramiekammzug keine nennenswerten hauptvalenzmässigen Querverbindungen zwischen den Cellulosefadenmolekeln vorkommen, denn sonst müssten sich die untersuchten Fasern eher wie feste Körper mit Hauptvalenzgittern verhalten.

Damit soll das Auftreten von hauptvalenzmässigen Querverbindungen der Cellulosemolekeln in den Zellwänden jedoch nicht bestritten werden, denn diese könnten bei der Aufbereitung und Bleichung der Ramie abgebaut worden sein. Dass sie im Ramiekammzug nicht mehr vorhanden sind, geht auch daraus hervor, dass man dessen Fasern in konzentriertem Zinkchlorid bis zur Verflüssigung aufquellen kann, was mit unbehandelten Zellwänden nicht möglich ist.

Pflanzenphysiologisches Institut der  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---