

86. Berechnung des Orientierungsgrades von Gelen aus Refraktionsmessungen

von A. Frey-Wyssling.

(20. III. 43.)

Das submikroskopische Gerüst der Gele besteht aus untereinander verhängten Fadenmolekeln oder Bündeln von solchen Molekelketten (Micellarstränge), die zusammen eine Retikularstruktur aus stabförmigen Bauelementen bilden. Je nach der Orientierung dieser Stäbe sind die Eigenschaften der Gele verschieden: bei weitgehender Parallelisierung entstehen Fasertexturen mit ausgesprochener Anisotropie, bei vollkommener Desorientierung der Stäbe dagegen isotrope Gallerten. Zwischen den beiden Extremfällen optimaler Ausrichtung und idealer Unordnung der Stäbchenbausteine gibt es alle möglichen Texturen mit ganz verschieden entwickelter innerer Ordnung. Bei der Dehnung oder bei der Quellung solcher Gele treten laufend die verschiedensten Ordnungsstufen auf. Dabei ändert sich die Anisotropie gesetzmässig, und es sind daher Formeln aufgestellt worden, die den Zusammenhang zwischen Doppelbrechung, Orientierung und Dehnungsgrad¹⁾ oder Quellungsgrad²⁾ angeben.

Häufig ist jedoch der Orientierungsgrad in Gelen zu beurteilen, von denen man nicht weiss, wie stark sie gegenüber dem Zustande vollkommener Unordnung gedehnt worden sind, oder wie gross ihr Quellungsgrad ist. Dies gilt namentlich von biogenen Gelen mit mikroskopischen Ausmassen (Plastiden, Cilien, Geisseln, Spermien, Chromosomen usw.). In diesem Falle kann man über die Orientierung der Stäbchenelemente im Gele bestimmte Angaben machen, wenn man die optische Anisotropie des ideal gerichteten Geles in Form seiner Hauptbrechungsindices oder Hauptabsorptionskonstanten kennt, und dann die entsprechenden Grössen des Geles von unbekanntem Orientierungsgrade misst³⁾. *Okajima* und *Iwamoto* haben Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und Orientierung abgeleitet, in denen jedoch wiederum der Dehnungsgrad als Parameter auftritt⁴⁾. Es sollen daher Formeln entwickelt werden, die unter Annahme einer regelmässigen Verteilung der anisotropen Bauelemente und unter Vernachlässigung der Formanisotropie eine denkbar einfache Berechnung des Orientierungsgrades gestatten.

¹⁾ *Kratky, O.*, Koll. Z. **64**, 213 (1933); **84**, 149 (1938).

²⁾ *Hermans und Platzek*, Koll. Z. **87**, 296 (1939); **88**, 68 (1939).

³⁾ *Frey-Wyssling, A.*, Jb. wiss. Botanik **90**, 705 (1942).

⁴⁾ *Okajima und Iwamoto*, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Tokyo) **43**, 146B (1940).

Die Anisotropie der stäbchenförmigen Gel-Bausteine kann als optisch einachsig angenommen werden, solange freie Drehbarkeit der einzelnen Fadennolekeln oder Kettenbündel um die Molekelachse vor der Verfestigung zum Gele vorausgesetzt werden darf. Die Kettenrichtung entspricht dann der optischen Achse der Stäbchen.

Wirken bei der Gel-Bildung keinerlei richtende Kräfte, so entsteht eine isotrope Gallerte, in der alle denkbaren Richtungen der Stabelemente gleich häufig vorkommen (statistische Isotropie). Richtungskräfte bewirken die Bevorzugung einer Hauptrichtung, solange nur ein Richtungsfeld wirksam ist. Die Stäbchen streuen dann rotationssymmetrisch um diese Hauptrichtung und verleihen dem Gele eine ebenfalls optisch einachsige Anisotropie.

Die Hauptbrechungsindices der Gel-Bausteine sollen mit n_a (ausserordentlicher Index) und n_o (ordentlicher Index), und die Hauptbrechungsindices des anisotropen Geles mit n_{\parallel} parallel zur Orientierungsrichtung und n_{\perp} senkrecht zur Orientierungsrichtung bezeichnet werden.

1. Streuung in der Ebene.

Die Anordnung der Stäbchen um die Richtungsachse erfolgt nach einer komplizierten Verteilungsfunktion (*Kratky*, l. c.), über die man nur Aussagen machen kann, wenn man bestimmte Vorstellungen über den Deformationsmechanismus des isotropen Geles annimmt und weiss, wie weit das Gel aus dem isotropen Zustande herausgebracht worden ist (z. B. Dehnungsgrad). Es soll hier daher die vereinfachende Annahme gemacht werden, dass die Orientierung der Stäbchen in einem Gele so verwirklicht sei, dass gewisse Richtungen der Stäbchen überhaupt fehlen, während alle vorhandenen gleich häufig vorkommen. Wir ersetzen also die unbekannt komplizierte Verteilungsfunktion durch das vereinfachte Bild von Fig. 1.

Es tritt ein maximaler Ablenkungswinkel der Stäbchen von der Orientierungsachse auf, der als Streuwinkel α bezeichnet werden soll. Vorerst sollen die Stäbchen nur in einer Ebene streuen und dabei das Streufeld von Fig. 1 bestreichen. Jede einzelne Richtung liefert dann, wie aus Fig. 2 hervorgeht, folgende Vektoren n'_{\parallel} und n'_{\perp} als Beitrag zur Anisotropie des Geles:

$$\frac{1}{(n'_{\parallel})^2} = \frac{\sin^2 \vartheta}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \vartheta}{n_a^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{(n'_{\perp})^2} = \frac{\cos^2 \vartheta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \vartheta}{n_a^2}$$

wobei ϑ den variablen Richtungswinkel bedeutet. Durch Integrierung dieser Gleichungen zwischen den Grenzen $-\alpha$ bis $+\alpha$ und Bildung des Vektorenmittels erhält man für die Hauptbrechungsindices des Geles

$$\frac{1}{n_{\parallel}^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_o^2} + \frac{1}{n_a^2} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \frac{\sin 2\alpha}{2\alpha} \quad (1a)$$

$$\frac{1}{n_{\perp}^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_o^2} + \frac{1}{n_a^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \frac{\sin 2\alpha}{2\alpha} \quad (1b)$$

Unter Berücksichtigung, dass für die relativ bescheidenen Doppelbrechungseffekte von Gelen gilt (*Frey-Wyssling*, l. c.):

$$n_a + n_o \cong n_{||} + n_{\perp} \quad \text{und} \quad n_a^2 \cdot n_o^2 \cong n_{||}^2 \cdot n_{\perp}^2$$

ergibt sich für den Zusammenhang von Doppelbrechung und Streuwinkel die Formel

$$n_{||} - n_{\perp} = (n_a - n_o) \frac{\sin 2\alpha}{2\alpha} \tag{1}$$

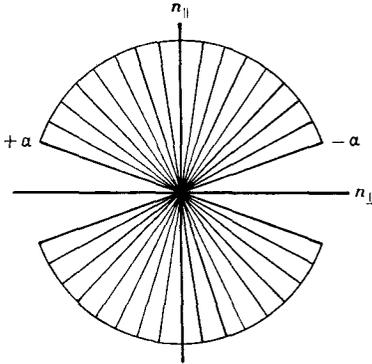


Fig. 1.

Gleichmässige Streuung der Stäbchenachsen um die Orientierungsachse $n_{||}$.

- α Streuwinkel
- $n_{||}$ Brechungsindex parallel zur Orientierungsachse
- n_{\perp} Brechungsindex senkrecht zur Orientierungsachse

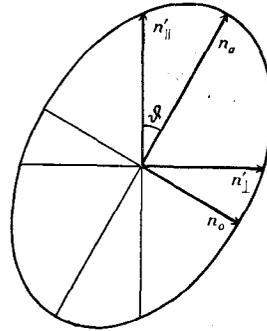


Fig. 2.

- Indexellipse eines einzelnen Stäbchens.
- ϑ variabler Richtungswinkel
- n_a ausserordentlicher Index des Stäbchens (parallel zur Stäbchenachse)
- n_o ordentlicher Index des Stäbchens (senkrecht zur Stäbchenachse)
- $n'_{||}$ Index parallel zur Orientierungsachse
- n'_{\perp} Index senkrecht z. Orientierungsachse

2. Streuung im Raume.

Lässt man die Stäbchen nicht nur in der Ebene, sondern rotationssymmetrisch im Raume streuen, so entsteht an Stelle eines ebenen Streufeldes ein Streukegel; die Integration und die Vektormittelung müssen dann über die Kugelkalotte des Streukegels mit dem Öffnungswinkel α erfolgen. Aus Fig. 3, in der ϑ die variable Poldistanz und φ das variable Azimut auf dem Breitenkreis bedeuten, ergeben sich die Integrale:

$$\frac{1}{n_{||}^2} = \frac{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{2\alpha} \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \vartheta}{n_a^2} \right) \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\alpha} \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}$$

$$\frac{1}{n_{\perp}^2} = \frac{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\alpha} \left(\frac{\sin^2 x}{n_o^2} + \frac{\cos^2 x}{n_a^2} \right) \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\alpha} \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta}$$

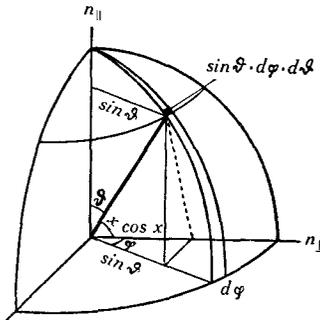


Fig. 3.

Streuung im Raume.

- $\sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta$ Flächenelement der Kalotte auf der Lagenkugel
 ϑ Poldistanz, variabel
 φ Azimut, variabel
 x Winkel in der Ebene Stäbchenrichtung und n_{\perp} .

Nach Fig. 3 ist $\cos x = \sin \vartheta \cos \varphi$. Die aufgelösten Integrale führen zu den Ausdrücken:

$$\frac{1}{n_{||}^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{n_o^2} + \frac{1}{n_a^2} \right) - \frac{1}{3} \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) (\cos \alpha + \cos^2 \alpha) \quad (2a)$$

$$\frac{1}{n_{\perp}^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{n_o^2} + \frac{1}{n_a^2} \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) (\cos \alpha + \cos^2 \alpha) \quad (2b)$$

Wenn wir wiederum die Beziehungen $n_a + n_o \approx n_{||} + n_{\perp}$ und $n_a^2 \cdot n_o^2 \approx n_{||}^2 \cdot n_{\perp}^2$ einführen, folgt hieraus die einfache Streuformel

$$n_{||} - n_{\perp} = (n_a - n_o) \frac{\cos \alpha + \cos^2 \alpha}{2} \quad (2)$$

3. Diskussion der Streuformeln.

Durch die vorgenommenen Vereinfachungen liefern die gewonnenen Formeln für die Streuung in der Ebene (1) und im Raume (2) übersichtliche Beziehungen zwischen dem Streuwinkel α und den Brechungsindices, bzw. der Doppelbrechung der Gele.

Für fehlende Streuung ($\alpha = 0$), d. h. vollkommene Parallelisierung der Stäbchen werden $n_{||} = n_a$ und $n_{\perp} = n_o$. Für vollständige Streuung ($\alpha = \pi/2$ oder $\alpha = \pi$) wird $n_{||} = n_{\perp}$, d. h. das Gel erscheint

isotrop. Der einheitliche Brechungsindex (n_{iso}) des isotropen Körpers beträgt

$$n_{\text{iso}}^* = \sqrt{\frac{2n_a^2 \cdot n_o^2}{n_a^2 + n_o^2}} \quad (\text{ebene Streuung}) \quad (3a)$$

$$n_{\text{iso}} = \sqrt{\frac{3n_a^2 \cdot n_o^2}{2n_a^2 + n_o^2}} \quad (\text{räumliche Streuung}) \quad (3b)$$

Das Brechungsvermögen n_{iso} bei vollständiger Streuung ist also gleich der Wurzel aus dem harmonischen Mittel der Quadrate der Hauptbrechungsindices. Wie Fig. 4 zeigt, lassen sich diese Größen graphisch darstellen, wenn man zwei Indexellipsen in der Ebene unter 90° oder vier Rotationsellipsoide im Raume unter dem Tetraederwinkel von $109^\circ 28'$ kreuzen lässt und dann den gemeinsamen Radius vector konstruiert. In Fig. 5 ist ferner der Verlauf von n_{\parallel} und

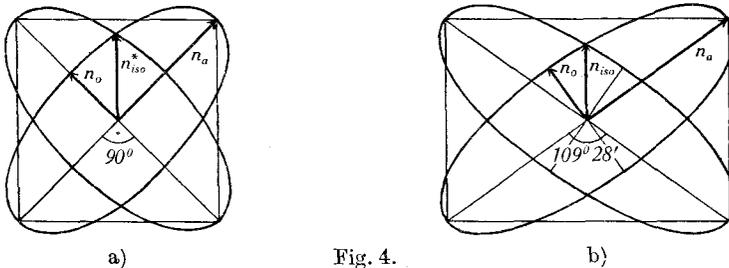


Fig. 4. Graphische Darstellung des Brechungsindex n_{iso} bei vollständiger Streuung (statistische Isotropie).

n_a und n_o Hauptbrechungsindices der anisotropen Stäbchen

a) ebene Streuung.

n_{iso}^* gegeben durch zwei unter 90° sich kreuzende Indexellipsen

b) räumliche Streuung.

n_{iso} gegeben durch vier unter dem Tetraederwinkel $109^\circ 28'$ sich kreuzende Indexellipsoide.

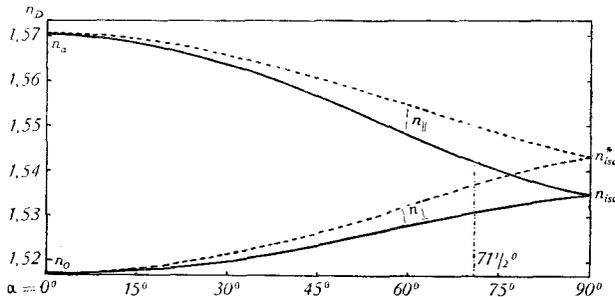


Fig. 5.

Abhängigkeit der Brechungsindices n_{\parallel} , n_{\perp} und der Doppelbrechung $n_{\parallel} - n_{\perp}$ vom Winkel α für Hydratcellulosegele, bei Streuung in der Ebene (gestrichelte Kurve) und im Raume (ausgezogene Kurve). Der für Cellophan gefundene Streuwinkel von $71 \frac{1}{2}^\circ$ ist eingetragen.

$$n_a = 1,571, \quad n_o = 1,517, \quad n_{\text{iso}}^* = 1,543, \quad n_{\text{iso}} = 1,534.$$

n_{\perp} , sowie der Doppelbrechung $n_{\parallel} - n_{\perp}$ für ebene und räumliche Streuung aufgezeichnet für den Fall, dass n_a 1,571 und n_o 1,517 betragen. Die Kurven haben einen ähnlichen Verlauf wie die von *Okajima* und *Iwamoto* (l. c.) graphisch dargestellte Abhängigkeit zwischen Dehnungsgrad und Doppelbrechung des Geles.

4. Kritik der Streuformeln.

Die gefundenen Formeln (1) und (2) geben ein sehr einfaches Bild der komplizierten Beziehungen zwischen Streuung und Lichtbrechung. Diese Einfachheit ist durch zwei Vernachlässigungen erkaufte worden:

1. Durch die Einführung der Beziehungen

$$n_a + n_o \approx n_{\parallel} + n_{\perp}$$

und

$$n_a^2 \cdot n_o^2 \approx n_{\parallel}^2 \cdot n_{\perp}^2$$

die nur gültig sind, solange bescheidene Doppelbrechungseffekte vorliegen. Falls diese Relationen bei stark anisotropen Objekten nicht mehr gelten, muss mit den komplizierteren Formeln

$$\frac{1}{n_{\perp}^2} - \frac{1}{n_{\parallel}^2} = \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \frac{\sin 2\alpha}{2\alpha} \quad (\text{ebene Streuung})$$

und

$$\frac{1}{n_{\perp}^2} - \frac{1}{n_{\parallel}^2} = \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \frac{\cos \alpha + \cos^2 \alpha}{2} \quad (\text{räumliche Streuung})$$

gerechnet werden.

2. Schwererwiegend ist die Annahme einer gleichmässigen Häufigkeit der verschiedenen Orientierungsrichtungen der Teilchen, die mit den Tatsachen im Widerspruche steht; denn die einzelnen Richtungen treten nach Massgabe einer komplizierten Verteilungsfunktion verschieden häufig auf. *Kratky* hat die Verteilungsfunktion aus dem Dehnungsgrade von gedehnten Gelen berechnet. Wenn jedoch über die Deformation des ursprünglich isotrop gedachten Geles nichts bekannt ist, wie bei den biogenen Gelen, so kann man über die Verteilung nichts aussagen, und es mag dann erlaubt sein, den einfachsten Fall, nämlich eine regelmässige Anordnung anzunehmen.

Für den Fall, dass die Verteilungsfunktion bekannt ist, kann der Orientierungsgrad nicht durch eine Zahl angegeben werden, sondern er muss graphisch durch Kurven, die die Häufigkeit der verschiedenen Richtungen zum Ausdruck bringen, zur Darstellung gelangen. Diesem Verfahren gegenüber besitzen unsere Streuformeln eine grosse Einfachheit, weil sie durch einen einzigen Winkel das Streufeld in der Ebene oder den Streukegel im Raume angeben.

Der mittlere Orientierungswinkel α_m . Die geschilderten Schwierigkeiten haben *Hermans* und *Platzek* (l. c.) veranlasst, die komplizierte Verteilungsfunktion durch eine einzige Richtung zu ersetzen. Man kann sich ein Gel vorstellen, dessen Stabelemente alle

rotationssymmetrisch mit dem gleichen Polabstand α_m um die Orientierungsrichtung angeordnet sind, derart, dass dieser Ersatzkörper genau die gleiche Gesamtanisotropie aufweist wie das zu untersuchende Gel mit seiner komplizierten Teilchenverteilung (Fig. 6).

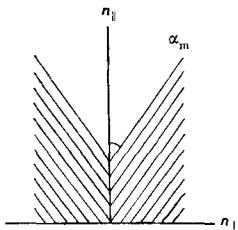


Fig. 6.

Mittlerer Orientierungswinkel α_m .

Das Gel mit den streuenden Orientierungsrichtungen wird ersetzt gedacht durch ein Gel mit einer einzigen Orientierungsrichtung α_m .

Dieser mittlere Orientierungswinkel lässt sich aus unseren Funktionen (1a, b) und 2a, b) leicht ausrechnen, indem man α_m einführt.

Für räumliche Streuung ergibt sich:

$$\frac{1}{n_{\parallel}^2} = (2a) = \frac{\sin^2 \alpha_m}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \alpha_m}{n_a^2}$$

$$\frac{1}{n_{\perp}^2} = (2b) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{1 - \sin^2 \alpha_m \cos^2 \varphi}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \alpha_m \cos^2 \varphi}{n_a^2} \right) d\varphi$$

Hieraus erhält man:

$$\cos^2 \alpha_m = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} (\cos \alpha \cos^2 \alpha) \quad (4a)$$

$$\sin^2 \alpha_m = \frac{2}{3} - \frac{1}{3} (\cos \alpha \cos^2 \alpha) \quad (4b)$$

Diese Gleichungen geben die Beziehung zwischen dem Streuwinkel α und dem mittleren Orientierungswinkel α_m wieder. Für $\alpha = 0$, wird α_m naturgemäss ebenfalls 0; und bei vollkommener Streuung $\alpha = \pi/2$ wird $\alpha_m = \arccos \sqrt{1/3} = 54^\circ 44'$, d. h. gleich dem halben Tetraederwinkel. Die Gleichung (4b) ist identisch mit dem Ausdruck, den *Hermans* und *Platzek* (l. c. S. 71) für den mittleren Orientierungswinkel abgeleitet haben:

$$\alpha_m = \arcsin \sqrt{\frac{2}{3}} (1 - f)$$

wobei f das Verhältnis der Doppelbrechung des untersuchten Geles zur Doppelbrechung eines ideal gerichteten Geles bedeuten. Dieses Verhältnis ist nach unserer Schreibweise

$$(n_{\parallel} - n_{\perp}) / (n_a - n_o).$$

Unter Berücksichtigung, dass es nach (2)

$$\frac{\cos \alpha + \cos^2 \alpha}{2}$$

beträgt, ergibt sich die Identität der beiden auf ganz verschiedenen Wegen abgeleiteten Formeln. *Hermans* und *Platzek* gingen vom Gangunterschiede dünnster Lamellen aus (s. *Kratky*, l. c. 1933), die sich unter allen Azimuten übereinandergelagert, nach einem Näherungsverfahren von *Poincaré* wie eine optisch einachsige Platte verhalten¹⁾, während in dieser Arbeit die Brechungsindices den Ausgangspunkt bildeten, und für die Gewinnung von (2) ein ganz anderer Näherungsweg beschritten wurde.

Da eine einfache Beziehung zwischen dem Streuwinkel α und dem mittleren Orientierungsgrade α_m besteht, ist hiemit der Anschluss an die Arbeiten von *Kratky*, *Hermans* und Mitarbeitern gefunden, die sich mit dem Orientierungsgrade von Cellulosegelelen befassen. Man darf wohl die Frage stellen, ob der Streuwinkel oder der mittlere Orientierungswinkel die anschaulichere Grösse sei, um die Orientierung in einem Gele zu charakterisieren. Der Streuwinkel hat den Vorteil, dass er einen Kegel idealisierter gleichmässiger Verteilung darstellt, während der mittlere Orientierungswinkel nur eine Richtung angibt, die einem nicht erlaubt, sich ein Bild vom ungefähren Umfange der Streuung zu machen.

Der Grenzwinkel α_g . Den Winkel, der von den am meisten von der Orientierungsachse abweichenden Stäbchenrichtungen mit der Hauptrichtung eingeschlossen wird, bezeichnen *Hermans* und *Platzek* als Grenzwinkel α_g . Die Verteilungsfunktion, nach der die gut gerichteten Teilchen gegenüber den schlecht gerichteten vorherrschen, hat zur Folge, dass der Streuwinkel α und der Grenzwinkel α_g nicht miteinander übereinstimmen können. Ihre gegenseitige Abhängigkeit wird durch folgende Beziehungen ausgedrückt:

$$\sin^2 \alpha_m = \int_{\vartheta=0}^{\alpha_g} (J_{\vartheta} : J_{iso}) \sin^3 \vartheta \, d\vartheta = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{\cos \alpha + \cos^2 \alpha}{2} \right) \quad (5)$$

wobei J_{iso} die Häufigkeit der Teilchen in jeder beliebigen Richtung des isotropen Geles und J_{ϑ} die Häufigkeit in der variablen Richtung ϑ des anisotropen Geles bedeuten. Diese Gleichung gestattet zu zeigen,

¹⁾ Siehe *Pockels*, *F.*, Jahrbuch der Kristallogoptik, Leipzig 1906, S. 270 und 280.

dass für die in dieser Arbeit angenommenen regelmässigen Verteilung der Grenzwinkel α_g mit dem Streuwinkel α identisch ist.

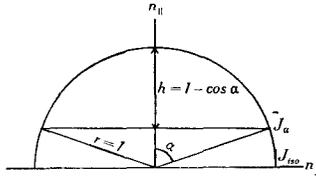


Fig. 7.

Verteilung der Orientierungsrichtungen.

bei statistischer Isotropie: $J_{\text{iso}} = \text{Halbkugel}$

bei Streukegel mit gleichmässiger Verteilung: $J_{\alpha} = \text{Kugelsektor}$

Die Häufigkeit der Teilchen in den verschiedenen Richtungen kann durch eine Halbkugel mit dem Inhalte J_{iso} dargestellt werden (Fig. 7). Im anisotropen Gele sind ebenfalls alle vorhandenen Richtungen gleichwertig, aber sie füllen nicht eine Halbkugel, sondern nur einen Kugelsektor mit dem Öffnungswinkel α_g . Der Inhalt dieses Kugelsektors beträgt $2/3 \pi r^2 h$. Die Häufigkeiten J_{iso} und J_{α} verhalten sich umgekehrt wie die Inhalte der sie darstellenden Rotationskörper. Es gilt daher unter Berücksichtigung, dass

$h = r(1 - \cos \alpha_g)$:

$$\frac{J_{\alpha}}{J_{\text{iso}}} = \frac{2/3 \pi r^3}{2/3 \pi r^2 h} = \frac{r}{h} = \frac{1}{1 - \cos \alpha_g}$$

Setzt man diesen Wert in Formel (5) ein, erhält man:

$$\sin^2 \alpha_m = \frac{1}{1 - \cos \alpha_g} \int_0^{\alpha_g} \sin^3 \vartheta \, d\vartheta = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{\cos \alpha_g + \cos^2 \alpha_g}{2} \right)$$

woraus durch Vergleich mit (5) folgt, dass $\alpha_g = \alpha$.

Damit sind die Beziehungen unseres Streuwinkels α mit dem mittleren Orientierungswinkel α_m und dem Grenzwinkel α_g von *Hermans* aufgezeigt. Er dürfte geeignet sein, für vergleichende Betrachtungen die beiden anderen Grössen zu ersetzen.

5. Anwendung auf den Feinbau des Cellophan's.

Dem Cellophan wird im allgemeinen eine Ringfasertextur zugeschrieben; d. h. man nimmt an, dass die Micellarstränge der Hydratcellulose in der Blattebene alle möglichen Richtungen ungefähr gleich häufig einnehmen. Dem widerspricht die relativ starke Doppelbrechung der Cellophanblätter in der Blattaufsicht. In den randfernen Gebieten weisen sie bei 20μ Blattstärke die Interferenzfarbe weiss I. Ordnung in unerwartet gleichmässiger Ausbildung auf. Der grössere Brechungsindex verläuft parallel zur Bearbeitungsrichtung des

Blattes. Gegen den Blattrand steigt die Blattdicke bis gegen 50μ und die Interferenzfarbe über Gelb und Rot I. Ordnung bis Blau II. Ordnung. Es soll mit Hilfe der abgeleiteten Formeln die Streuung der submikroskopischen Hydratcellulosestränge im randfernen Gebiete mit konstantem Gangunterschiede berechnet werden.

Für diese Berechnung ist die Kenntnis der Brechungsindices ideal gerichteter Hydratcellulose notwendig. Diese Werte können an gestreckt mercerisierten, oder gestreckt nitrierten und dann denitrierten Ramiefasern gemessen werden. In der Literatur finden sich hierüber folgende Angaben (D-Linie):

	n_a	n_o
a) <i>Preston</i> ¹⁾	1,571	1,517
b) <i>Frey-Wyssling</i> ²⁾ , Untersuchung der Dispersion . .	1,574	1,525
c) <i>Atsuki und Okajima</i> ³⁾ , gemessen	1,588	1,523
d) <i>Atsuki und Okajima</i> ³⁾ , extrapoliert.	1,577	1,515

Bei den Messungen b) hat vermutlich eine schwache Desorientierung stattgefunden, und bei den Messungen c) konnten in den Fasern röntgenographisch Reste von nativer Cellulose nachgewiesen werden. *Atsuki und Okajima* haben daher durch lineare Extrapolation die Werte für reine Hydratcellulose ermittelt. Die erhaltenen Indices sind den von *Preston* experimentell gemessenen ähnlich. Die Werte von *Preston* sind daher die zuverlässigsten durch Messung erhaltenen Hauptbrechungsindices der Hydratcellulose, und es soll im folgenden mit jenen Werten gerechnet werden.

Die Indices $n_{||}$ und n_{\perp} des Cellophans wurden mit Hilfe des Immersionsverfahrens gewonnen (*Frey*⁴⁾). Für die Bestimmung dienten Nitrobenzol-Cedernöl und Zimtöl-Nelkenöl-Gemische. In beiden Mischserien ergaben sich die gleichen Werte:

	$n_{ }$	n_{\perp}	$n_{ } - n_{\perp}$
Cellophan	1,5420	1,5307	0,0113

Es muss bemerkt werden, dass die *Becke*'sche Linie im Polarisationsmikroskop auch im monochromatischen Lichte (D-Linie) nicht vollständig zum Verschwinden gebracht werden kann; hieraus folgt, dass das Cellophan optisch nicht homogen ist (vgl. Fig. 8). Die gefundene Doppelbrechung Δn von 0,0113 stimmt befriedigend mit der aus dem Gangunterschiede ($\Gamma = 246 m\mu$ bestimmt mit den Kompensatoren von *Berek* und *Sénarmont*) und der Blattdicke (20μ) berechneten Doppelbrechung von 0,0123 überein. Bei jener Messung

¹⁾ *Preston, J. M., Faraday* **29**, 65 (1933).

²⁾ *Frey-Wyssling, A., Helv.* **19**, 900 (1936).

³⁾ *Atsuki und Okajima, J. Soc. Chem. Ind. Japan* **40**, B360 (1937).

⁴⁾ *Frey, A., Koll.-chem. Beih.* **23**, 40 (1926) (*Ambrohn-Festschrift*).

war die Dickenbestimmung ungenau (Deckglastaster). Ausserdem kann in jener Messung noch ein geringer Stäbchendoppelbrechungseffekt inbegriffen sein, der nach der Immersionsmethode in Wegfall kommt, wenn die verwendeten Flüssigkeiten das Objekt durchtränken. Dies ist im vorliegenden Falle auch eingetreten, denn es wurde eine Dickenquellung¹⁾ der der Immersion unterworfenen Cellophanblättchen vor $20\ \mu$ auf etwa $21\ \mu$ (ca. 5 %) festgestellt. Da das Cellophan eine sehr dichte Textur besitzt, ist jedoch die zu erwartende Stäbchenanisotropie sicher sehr klein.

Die gefundenen Werte von n_{\parallel} und n_{\perp} erlauben den Schluss, dass im Cellophan keine ebene Streuung vorhanden sein kann, wie dies die Ringfasertextur voraussetzt. Denn dann müsste der Brechungsindex der isotropen Hydratcellulose nach (3 a) $n_{\text{iso}}^* = 1,543$ betragen. Wäre daher im Cellophan ebene Streuung verwirklicht, so müsste dies der niedrigst mögliche Wert von n_{\parallel} und der höchstmögliche Wert von n_{\perp} sein. Nach unseren Messungen liegen jedoch diese beiden Indices tiefer als n_{iso}^* . Berechnet man dagegen nach (3 b) den Brechungsindex bei isotroper Streuung im Raume, so erhält man $n_{\text{iso}} = 1,534$, d. h. einen Wert, der zwischen n_{\parallel} und n_{\perp} liegt. Es muss also im Cellophan räumliche Streuung vorliegen, und für die Brechung des Streuwinkels ist Formel (2) zu verwenden.

Als Streuwinkel findet man $71^{\circ}30'$. Dieser Winkel ist der Fig. 1 zu Grunde gelegt, und man ersieht hieraus, dass entgegen den Voraussetzungen einer Ringfasertextur nicht alle möglichen Richtungen mit Micellarsträngen besetzt sind; vielmehr fällt ein ansehnlicher Sektor aus.

Das festgestellte Ergebnis gibt indessen nur ein ganz summarisches Bild vom Feinbaue des Cellophans. Dies ist leicht ersichtlich, wenn man mit dem Mikrotom Längs- und Querschnitte durch das Cellophan herstellt.

Wäre eine einheitliche Streuung mit dem Öffnungswinkel α vorhanden, müsste der Längsschnitt durch ein Cellophanblatt (parallel zur Bearbeitungsrichtung) in seiner ganzen Ausdehnung gerade Auslöschung zeigen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus Fig. 8 hervorgeht, in der die Auslöschrichtungen eingezeichnet sind. Es besteht eine obere und eine untere Haut von je etwa $\frac{1}{8}$ der Blattdicke, die schiefe Auslöschung von etwa 20° aufweist. Gegen das Blattinnere geht diese schiefe Auslöschung allmählich in gerade Auslöschung über. Die Fig. 8 erinnert an ein Stromlinienbild, und es ist verständlich, dass beim Ausströmen aus einer Spalte eine derartige Anordnung der Hauptanisotropie-Richtungen entsteht. Man muss sich jedoch bewusst sein, dass diese Richtungen nicht die Ausrichtung der Micellarstränge angeben, sondern nur die Resultantenrichtung der vorhandenen Streufelder.

¹⁾ *Frey-Wyssling und Speich, Helv. 25, 1474 (1942).*

Nach Fig. 8 muss die Anisotropie der Cellophan-Oberfläche anders beschaffen sein als die des Blattinnern. Um hierüber Auskunft zu erhalten, wurde versucht, die Hauptbrechungsindices der Oberfläche mit Hilfe der Totalreflexion zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden Cellophanblättchen mit einem Nitrobenzol-Cedernöl-Gemisch ($n_D = 1,542$) auf dem Prisma des Refraktometers von *Abbe* aufgeklebt und der Grenzwinkel der Totalreflexion im schief auffallenden, senkrecht zur Einfallsebene schwingenden linear polarisierten Lichte bestimmt.

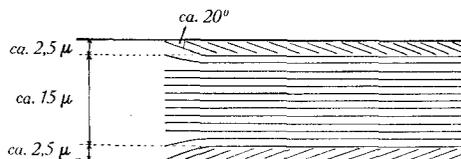


Fig. 8.

Längsschnitt durch Cellophan.

Eintragung der Auslöschrichtung und Andeutung der Hautschicht von ca. $2,5\mu$ Dicke.

In der Oberfläche des Cellophans wurde auf diese Weise parallel zur Bearbeitungsrichtung $1,539$ ($\sim n_{\parallel}$) und senkrecht zur Bearbeitungsrichtung $1,525$ ($\sim n_{\perp}$) gefunden. Diese Werte stimmen mit den durch die Immersionsmethode gefundenen schlecht überein. Sie bestätigen, dass die Anisotropie des Cellophans nicht über seine ganze Dicke einheitlich ist und erklären, warum die *Becke*'sche Linie bei der Anwendung der Immersionsmethode nie restlos zum Verschwinden gebracht werden kann. Wie angedeutet, ist das Brechungsvermögen der Oberfläche senkrecht zur Bearbeitungsrichtung $\sim n_0$. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass in der Oberfläche eine bessere Parallelisierung der Micellarstränge herrscht, als der gefundene Streuwinkel von $71\frac{1}{2}^{\circ}$ angibt. Ein solches Verhalten wäre aus der Entstehungsgeschichte des Cellophans auch ohne weiteres verständlich. Aber dann sollte eigentlich der Brechungsindex parallel zur Bearbeitungsrichtung $\sim n_a$ ausfallen, während er $\sim n_{\parallel}$ gefunden wird. Dies mag vielleicht mit der Streifung des Cellophans parallel zur Bearbeitungsrichtung zusammenhängen, die keine idealen Bedingungen für die Totalreflexion bietet. Es ist jedoch nicht möglich, die gefundenen Werte befriedigend zu deuten. Wir müssen uns daher damit begnügen, festzustellen, dass sie die Uneinheitlichkeit der Cellophan-Anisotropie zum Ausdruck bringen.

Auf dem Querschnitt durch das Cellophan (senkrecht zur Bearbeitungsrichtung) müsste auf Grund des angenommenen Streuschemas (Fig. 1 und 3) statistische Isotropie herrschen. Auf Mikrotomschnitten (Paraffineinbettung) beobachtet man jedoch beträchtliche Anisotropie, die indessen vermutlich durch plastische Deformation des Feinbaues beim Schneiden quer zu den Micellarsträngen entstanden

ist. Dies geht namentlich daraus hervor, dass auf umgefallenen Querschnitten der grosse Brechungsindex nicht mehr parallel, sondern senkrecht zur Bearbeitungsrichtung verläuft. Offenbar werden die zähen Stränge von der Messerschneide seitlich zusammengeschoben, so dass die beobachteten Effekte nicht für die Diskussion des Cellophanfeinbaues im ungestörten Zustande verwendet werden können.

Von den optischen Verhältnissen auf dem Querschnitt kann man sich daher eher ein Bild machen, wenn man die auf dem Längsschnitt beobachteten Verhältnisse (Fig. 8) als ungestört annimmt. Im Blattinnern der Längsschnitte ist eine Doppelbrechung von 0,0084 vorhanden ($31,2 \mu$ Schnittdicke, $261 m \mu$ Gangunterschied). Kombiniert mit der Doppelbrechung in der Blattaufsicht von 0,0113, ergibt dies für den Querschnitt eine Doppelbrechung von 0,0019. Hieraus geht hervor, dass die Streuung im Cellophan nicht symmetrisch zur Bearbeitungsrichtung erfolgt, wie bei unserer Berechnung vorausgesetzt worden ist, denn es liegt kein optisch einachsiger, sondern ein zweiachsiger Körper vor. Immerhin macht die Doppelbrechung auf dem Blattquerschnitte nur einen kleinen Bruchteil der Doppelbrechungen parallel zur Bearbeitungsrichtung (0,0084 und 0,0113) aus, so dass in grober Näherung der offenbar vorhandene elliptische Streuokegel durch einen Kreiskegel ersetzt werden mag.

Man kann daher den Feinbau des Cellophans etwa folgendermassen charakterisieren. Das untersuchte Cellophanblatt verhält sich optisch so, wie wenn eine Streuung der Hydratcellulose von $71 \frac{1}{2}^\circ$ vorhanden wäre; man kann es sich durch ein Blatt von diesem Streuwinkel ersetzt denken. In Wirklichkeit liegt jedoch keine einheitliche optisch einachsige Anisotropie vor, indem die Oberflächenschichten vom allgemeinen Bauplan des Blattes abweichen und das Blattinnere deutlich optisch zweiachsig ist. Die Angabe des Streuwinkels kommt daher nur einer Pauschalbeschreibung der optischen Eigenschaften des Cellophans gleich.

6. Zusammenfassung.

Der Orientierungsgrad von optisch einachsigen Gelen kann durch eine einzige Zahl, den Streuwinkel α , anschaulich wiedergegeben werden, wenn man sich die komplizierte und meist unbekanntere Häufigkeitsverteilung der Achsenrichtungen von den stabförmigen Gelbausteinen durch eine gleichmässige Verteilung ersetzt denkt. Infolge dieser Vereinfachung kann die Streuung in solchen Gelen aus leicht auszuführenden Doppelbrechungsmessungen berechnet werden (Formeln 1 und 2).

Die Beziehungen des Streuwinkels α zum mittleren Orientierungswinkel α_m und dem Grenzwinkel der Streuung α_g von *Hermans* und *Platzek* werden dargelegt. Der Streuwinkel gibt gleichzeitig ein Bild

von der ungefähren Streuungsbreite und der mittleren Orientierung, so dass er den in der angegebenen Weise idealisierten Feinbau durch eine einzige Zahl zu charakterisieren vermag.

Die abgeleiteten Formeln werden auf den Feinbau des Cellophans angewendet, wobei gezeigt wird, dass diesen Blättern von Hydrat-cellulose keine Ringfasertextur mit auch nur annähernd ebener Streuung, sondern eine räumliche Streuung und eine uneinheitliche Anisotropie zukommt.

Pflanzenphysiologisches Institut
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

87. Über eine Umlagerung bei Dehydrierungen in der Pyridinreihe.

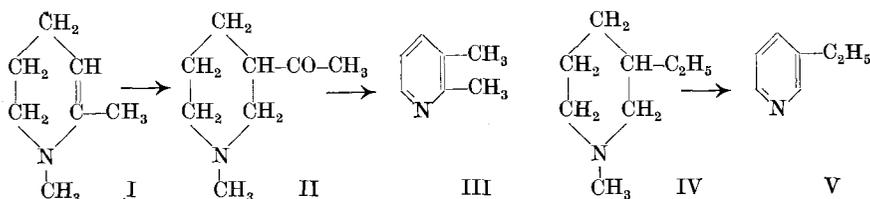
II. Mitteilung¹⁾

von V. Prelog und E. Moor.

(24. III. 43.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, dass die Dehydrierung des 1,4-Dimethyl-3-acetyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridins, des 1,4-Dimethyl-3-acetyl-piperidins und der beiden diastereomeren 1,4-Dimethyl-4-oxy-3-acetyl-piperidine unter Umlagerung erfolgt, indem sich 2,3,4-Trimethyl-pyridin und nicht das normale Dehydrierungsprodukt, das 4-Methyl-3-äthyl-pyridin (β -Kollidin) bildet. Diese Art von Umlagerung war nur bei den Verbindungen zu beobachten, welche eine Carbonylgruppe in β -Stellung des Piperidinringes enthielten, während sich ähnlich gebaute Verbindungen ohne Carbonyl bei der Dehydrierung normal verhielten.

An einem neuen Beispiel liess sich unsere Vermutung bestätigen, wonach die Umlagerungsreaktion nicht auf die erwähnten Derivate beschränkt ist, sondern allgemein bei der Dehydrierung der 3-Acyl-piperidine zu erwarten ist. Das 1-Methyl-3-acetyl-piperidin II gab durch Dehydrierung mit Selen bei 300° nicht das normale Dehydrierungsprodukt, das 3-Äthyl-pyridin V, sondern lagerte sich glatt in das 2,3-Dimethyl-pyridin III um.



¹⁾ Vgl. V. Prelog, A. Komzak und E. Moor, Helv. 25, 1654 (1942).