dings aber zunächst nicht mehr als ein bloßer Anzeiger. Es ist ja heute ein eindeutiger Schluß aus Viskositätsänderungen auf das Wesen der durch diese verratenen Zustandsänderungen der Kolloide meist noch nicht ziehbar. So kann die Viskosität von Kolloiden zunehmen mit zunehmendem, aber auch mit abnehmendem Dispersitätsgrade. Gewiß haben nur jene Messungsangaben in der Biologie einen tiefen wissenschaftlichen Wert, „bei welchen zu übersehen ist, was für Aenderungen des Systems energetisch in der Viskosität zum Ausdruck kommen“ [Schibig]²⁹⁾. Immer noch ist die

²⁹⁾ J. Schibig, loc. cit.

auf der Versammlung der Faraday-Society im Jahre 1913 aufgeworfene Frage offen: „Was bedeuten, was meinen denn nur eigentlich alle diese Viskositätsmessungen, was zeigen sie eigentlich?“ Doch halten wir es vorerst lieber mit der tröstenden Bemerkung Wo. Ostwald's [S. 262]³⁰⁾: „Der phänomenologische Teil unserer Kenntnisse ist keineswegs weniger wichtig.“ Dem ist wohl ganz besonders dann so, wenn — wie bei der Viskositätsmessung lebenden Plasmas — der phänomenologische Teil der Hauptsache nach erst geschaffen werden muß.

³⁰⁾ Wo. Ostwald, Fußnote 9.

Ueber das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung, III.¹⁾

Von H. Ambronn (Jena).

(Eingegangen am 17. Februar 1917.)

(Mitteilung aus dem Institut für Mikroskopie an der Universität Jena.)

VIII.

In der zweiten Mitteilung habe ich das optische Verhalten des bleibend deformierten Zelloidins eingehend geschildert. Im Verlauf der Gangunterschiede, wie er durch das Verändern des Brechungsexponenten der Imbibitionsflüssigkeit bei den um etwa 100 Proz. verlängerten Streifen hervorgerufen wird, sind vor allem zwei Eigentümlichkeiten bemerkenswert. Bei der allmählichen Steigerung der Werte von 1,33 bis 1,72 tritt für alle Farben des sichtbaren Spektrums zweimal optische Isotropie und damit in Verbindung eine zweimalige Umkehr des Vorzeichens der Gesamtdoppelbrechung ein. Schon durch den sehr einfachen Versuch, der auf S. 274 und 275 in Mitteilung II beschrieben worden ist, kann man sich leicht von diesem merkwürdigen Verhalten des Zelloidins überzeugen; je nach der Höhe des Brechungsexponenten der eingelagerten Flüssigkeit ist die sog. akzidentelle Doppelbrechung der gedehnten Streifen positiv, Null oder negativ. In dieser Beziehung weicht also das Zelloidin im imbibierten Zustande von allen anderen bisher auf ihre akzidentelle Doppelbrechung untersuchten Körper ganz wesentlich ab. Man kannte zwar auch bisher schon Körper, bei denen die akzidentelle Doppelbrechung im Verlauf einer länger andauernden Dehnung ihr Vorzeichen

einmal umkehrt, so z. B. das Kirschgummi²⁾, die Guttapercha³⁾, das mit echtem Kampfer hergestellte Zelluloid⁴⁾, aber diese Umkehr erfolgt stets nur bei einem bestimmten Deformationsgrad und ist gänzlich unabhängig von einer Aenderung des Brechungsexponenten des Körpers oder eines seiner Bestandteile.

Die in Fig. 3 in Mitteilung II dargestellten Kurven lassen deutlich erkennen, in welcher Weise die Höhe des Gangunterschieds von der Differenz der Brechungsexponenten der Grundsubstanz und der eingelagerten Flüssigkeit abhängt. Erreicht diese Differenz den Wert Null, so zeigt auch die Kurve des Gangunterschieds ein Minimum. Dieses Minimum tritt natürlich nicht bei allen Wellenlängen zugleich auf, sondern seine Lage ist abhängig vom Gange der Dispersion, da jene Differenz der Brechungsexponenten nicht für alle Wellenlängen zugleich verschwinden kann. Die beträchtlichen Schwankungen in der Höhe der Gangunterschiede und die noch stärkere Verschiedenheit in der Dispersion der Doppelbrechung sind dabei be-

²⁾ Ueber das optische Verhalten und die Struktur des Kirschgummis (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 7, 103 bis 114, 1889).

³⁾ Ueber Anomalien bei der akzidentellen Doppelbrechung (Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Kl. Naturw. Teil 50, 1—31, 1898).

⁴⁾ Ueber anomale Doppelbrechung beim Zelluloid (Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. math.-phys. Kl. Naturw. Teil 63, 249—257 und 402—406, 1911); vgl. auch Koll.-Zeitschr. 9, 147—153 (1911).

¹⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 18, 90—97 und 273—281 (1916).

sonders bemerkenswert. Wie bereits in der ersten Mitteilung gezeigt werden konnte, finden sich dieselben Eigenschaften bei der Stäbchendoppelbrechung im Sinne O. Wiener's (vgl. Mitteilung I). Diese ist aber, wenigstens soweit es sich um farblose Körper handelt, stets positiv; denn ein System parallel gestellter Stäbchen, die von einem Medium umgeben sind, dessen Brechungsexponent von dem der Stäbchensubstanz abweicht, verhält sich nach den Wiener'schen Untersuchungen wie ein einachsiger, positiver Kristall, dessen optische Achse den Längsachsen der Stäbchen parallel steht. Die Beobachtungen am Zelloidin haben nun zwar mit Sicherheit ergeben, daß die Stärke der Doppelbrechung mit dem Werte von n_2 (Brechungsexponent der Imbibitionsflüssigkeit) veränderlich ist, zugleich aber auch, daß die Doppelbrechung nur innerhalb zweier ganz bestimmten Bezirke der Werte von n_2 positiv ist, während sie bei anderen Werten negativ wird oder sogar völlig verschwindet. Es kann deshalb die beobachtete Anisotropie nicht allein auf die Stäbchendoppelbrechung zurückgeführt werden, es muß noch eine andere Komponente hinzukommen, die das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt. Nur auf diese Weise kommt man zu einer befriedigenden Erklärung des so eigentümlichen Verlaufs der Gangunterschiede. Diese zweite Komponente muß aber rein zur Geltung kommen, wenn n_2 gleich n_1 (Brechungsexponent des Zelloidins) wird, denn dann verschwindet nach der Theorie die Stäbchendoppelbrechung vollständig und die noch übrig bleibende Anisotropie muß also mit einer Eigenschaft der Stäbchen selbst zusammenhängen. Ich habe diese Komponente deshalb als *Eigendoppelbrechung* bezeichnet; sie wird während des ganzen Verlaufs der Beobachtungen sowohl in ihrer Stärke, wie in ihrem Charakter unverändert bleiben, wenn die Deformation dieselbe bleibt und die Stäbchensubstanz durch die imbibierenden Flüssigkeiten weder chemische noch physikalische Veränderungen erfährt. Wir hätten es also mit dem Zusammenwirken zweier Komponenten zu tun, von denen die eine konstant, die andere aber mit dem Werte von n_2 veränderlich ist. Beide Komponenten haben jedoch entgegengesetztes Vorzeichen, demnach muß auch die Resultierende in zwei ganz bestimmten Fällen Null werden, außerdem muß eine zweimalige Umkehr des Vorzeichens eintreten. Hat dagegen auch die Eigendoppelbrechung den positiven Charakter, so wird zwar der Verlauf der Kurven

der Gangunterschiede im wesentlichen ähnlich sein, die Umkehr des Vorzeichens jedoch muß dann ebenso unterbleiben wie das Eintreten der Isotropie. Wie schon früher mehrfach erwähnt wurde⁵⁾, zeigt die durch Denitrierung aus dem Zelloidin gewonnene Zellulose ein solches Verhalten. Da aber auch in diesem Falle die Stäbchendoppelbrechung mitwirkt, so muß sich ebenfalls eine deutlich bemerkbare Veränderung in der Dispersion der Gesamtdoppelbrechung ergeben, wenn sie auch nicht eine so starke Abweichung in den Interferenzfarben hervorrufen kann. Die in dem nächsten Abschnitt zusammengestellten Beobachtungen werden zeigen, daß das optische Verhalten der Zellulose in der Tat dem eben Gesagten entspricht und daß nur untergeordnete Abweichungen auftreten, die auf andere Weise ihre Erklärung finden können.

IX.

Die Vorbereitung der zu den Beobachtungen benutzten Objekte geschah stets in der Weise, daß die um 100 Proz. ihrer ursprünglichen Länge bleibend deformierten Zelloidinstreifen etwa acht Tage hindurch unter mehrmaliger Erneuerung der Flüssigkeit in Ammoniumsulfid verblieben und danach ebenfalls mehrere Tage in destilliertem Wasser genügend ausgewaschen wurden. Daß auf diese Weise eine vollständige Denitrierung erzielt wird, davon kann man sich leicht auf zweifache Art überzeugen. Zunächst läßt sich feststellen, daß Schnitte durch solche Streifen in ihrer ganzen Ausdehnung die Zellulosereaktion mit Chlorzinkjod ergeben und dabei denselben sehr starken Dichroismus zeigen, den gewöhnliche Zellulosemembranen mit diesem Reagens erhalten. Ferner kann man sich durch längere Behandlung der denitrierten Streifen mit einem Alkohol-Aethergemisch überzeugen, daß nichts mehr in Lösung geht, daß also alles Zelloidin wirklich in Zellulose umgewandelt ist. Durch die Denitrierung wird, wie ich früher schon erwähnt habe, eine geringe Formveränderung verursacht; aber diese findet nicht etwa in der Weise statt, daß die durch Dehnung hervorgerufene Verlängerung in erster Linie verkürzt wird, sondern es ergibt sich eine fast gleichmäßige Veränderung in allen Richtungen. Ein Beispiel möge dies erläutern: Ein Streifen, der vor der Denitrierung 20 mm lang, 1,8 mm breit und 1,25 mm dick war,

⁵⁾ Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 32, 56 (1915); ferner Koll.-Zeitschr. 18, 280 (1916).

zeigte nach vollständiger Denitrierung die Maße: 18,2 mm, 1,6 mm und 1,1 mm, er hatte also in jeder Richtung eine Verkürzung um etwa 9—10 Proz. erfahren, dabei aber seine prismatische Gestalt vollständig beibehalten. Es ist nun beachtenswert, daß die Formveränderung eines Streifens von denselben Dimensionen aus frischem, nicht deformiertem Zelloidin bei derselben Behandlung fast genau dieselbe war. Obwohl bei dem ganzen Vorgang der Denitrierung eine sehr weitgehende chemische Veränderung der Zelloidinteilchen herbeigeführt wird, so ist doch die damit verbundene Formveränderung eine recht geringe. Dies ist jedoch durchaus nicht so überraschend, wie es auf den ersten Blick scheint, denn man weiß, daß auch bei dem umgekehrten Vorgang, nämlich bei der Nitrierung der Zellulosefasern⁶⁾, die äußere Form fast vollständig beibehalten wird. Ganz anders verhält es sich aber mit der Stärke der Doppelbrechung, die vor und nach der Denitrierung festzustellen ist. Wie aus der Vergleichung der Tabelle V in Mitt. II (Koll.-Zeitschr. 18, 270) und der folgenden Tabelle VII sofort zu ersehen ist, wird die Doppelbrechung nach der Umwandlung um mehr als das Doppelte erhöht, denn die Zahlen für die Gangunterschiede in der Tabelle V gelten für einen 3,7 mm dicken Zelloidinstreifen, die in der Tabelle VII dagegen für einen nur 1 mm dicken Zellulosestreifen. Diese sehr starke Veränderung im optischen Verhalten ist ebenfalls nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß bei der Nitrierung der Zellulosefasern ein ganz ähnlicher Vorgang sich abspielt. Es möge genügen, auf diese großen Verschiedenheiten im Verhalten der reinen Zellulose und der Nitrozellulose hier nur kurz hinzuweisen; ich werde später eingehender darauf zurückkommen.

Als Imbibitionsflüssigkeiten für die Zellulosestreifen dienten: Wasser, Aethylalkohol, Benzylalkohol und Monobromnaphthalin. Man kann jede dieser Flüssigkeiten durch die im Brechungsexponenten nächst höhere allmählich verdrängen und erhält somit Mischungen, deren Exponenten zwischen 1,33 und 1,66 liegen. Beim Zelloidin konnte ich im wesentlichen mit Lösungen von Kaliumquecksilberjodid in verschiedenen Verdünnungen auskommen, wodurch die Beobachtungen sehr vereinfacht wurden. Leider ließ sich dieses Salz bei der Zellulose

nicht verwenden, da seine Lösungen eine beträchtliche Quellung verursachten. Nach mehreren Versuchen mit anderen Flüssigkeiten wählte ich die vier bereits genannten, weil die Streifen in ihnen keinerlei bemerkbare Formveränderungen zeigten. Wenn auch der Spielraum der Brechungsexponenten etwas kleiner war, als bei den Versuchen am Zelloidin, so genügte er doch völlig, um einen Ueberblick über den Verlauf der Gesamtdoppelbrechung und damit auch der dabei wirksamen Stäbchendoppelbrechung zu erhalten.

Die Messungen der Gangunterschiede wurden wie früher beim Zelloidin an zahlreichen Streifen von verschiedener Dicke sowohl in aufsteigender wie in absteigender Reihenfolge durchgeführt. Die Mittelwerte aus den gewonnenen Zahlen wurden dann auf eine Streifendicke von 1 mm umgerechnet. Neben dem Kompensatorokular nach H. Siedentopf benutzte ich diesmal auch noch zur bequemeren Orientierung eine Anzahl Glimmerplättchen von allmählich steigenden Gangunterschieden, die für die in Betracht kommenden Wellenlängen genau geeicht waren. Als Lichtquellen dienten wieder die Quecksilberbogenlampe mit den Köhler'schen Lichtfiltern für die Wellenlängen 436 $\mu\mu$ und 546 $\mu\mu$ und eine Mikroskopier-Nernstlampe nach H. Siedentopf in Verbindung mit zwei Farbglasplatten; davon war die eine die dunkle Rotglasplatte, die ich früher schon benutzte, und die andere ein Blauglas. Bei den hohen Gangunterschieden, wie sie die dickeren Streifen zeigten, erwies sich die Rotglasplatte als nicht genügend, da sie ein zu breites Gebiet aus dem Rot durchließ, während beim Zufügen des Blauglases nur eine schmale Zone zwischen 670 $\mu\mu$ und 680 $\mu\mu$ wirksam wurde, bei der auch recht hohe Gangunterschiede noch genügend schwarze Interferenzstreifen ergaben. Im folgenden ist dieses Gebiet stets mit 675 $\mu\mu$ bezeichnet. Nach den für das Verhalten des Zelloidins bereits gegebenen Darlegungen sind die Zahlen in Tabelle VII und die Kurven in Fig. 5 ohne weiteres verständlich. Die Ordinaten bedeuten die beobachteten Gangunterschiede γ_0 für einen Streifen von 1 mm Dicke, und die Abszissen sind die Brechungsexponenten der Imbibitionsflüssigkeiten für die D-Linie.

Es ist also auch bei der Zellulose eine beträchtliche Veränderung der Gesamtdoppelbrechung mit der Steigerung des Brechungsexponenten der Imbibitionsflüssigkeit verknüpft; die Gangunterschiede gehen aber hier für keine

⁶⁾ Hans Ambronn, Ueber die Aenderung des optischen Verhaltens der Zellulose bei der Nitrierung (Diss., Jena 1914). Vgl. auch Koll.-Zeitschr. 13, 200 bis 207 (1913).

Tabelle VII.

$(n_2)_D$	436 $\mu\mu$	γ_0 546 $\mu\mu$	675 $\mu\mu$	ν_0
1,33	10,95	8,50	6,55	1,08
1,35	10,70	8,35	6,45	1,08
1,37	10,48	8,24	6,33	1,07
1,39	10,03	7,85	6,02	1,08
1,41	9,44	7,38	5,70	1,07
1,43	8,90	6,94	5,35	1,08
1,45	8,48	6,59	5,08	1,08
1,47	8,14	6,30	4,85	1,09
1,49	7,87	6,10	4,68	1,09
1,51	7,77	6,02	4,60	1,09
1,53	7,72	5,96	4,55	1,10
1,55	7,75	5,99	4,53	1,10
1,57	7,86	6,04	4,55	1,11
1,59	8,07	6,17	4,65	1,12
1,61	8,46	6,32	4,81	1,13
1,63	8,83	6,65	4,98	1,14
1,65	9,47	7,14	5,28	1,16
1,661	9,95	7,47	5,48	1,17

In der letzten Reihe der Tabelle sind die Zahlen für die Dispersion der Gesamtdoppelbrechung wie früher in der Form

$$\nu_0 = \frac{(n_a - n_o)_{436 \mu\mu}}{(n_a - n_o)_{675 \mu\mu}}$$

wiedergegeben.

Der Brechungsexponent 1,661 ist der des von mir benutzten Monobromnaphthalins bei Zimmertemperatur.

Fig. 5

Wellenlänge auf Null herab, sie behalten stets dasselbe Vorzeichen. Dort, wo die Kurven die tiefsten Stellen erreichen, wird, wie auch beim Zelloidin, die Eigendoppelbrechung der Zellulose allein zur Geltung kommen. Würde man die Werte von $(n_2)_D$, die jenen Stellen entsprechen, mit hinreichender Genauigkeit bestimmen können, so könnte man daraus auch, unter Berücksichtigung der Dispersion der angewandten Flüssigkeiten, die Dispersion der Zellulose berechnen. Wie schon früher hervorgehoben wurde, ist aber die Feststellung der Lage der Minima, wegen des an diesen Stellen sehr flachen Verlaufes der Kurven, mit Schwierigkeiten verknüpft. Es handelte sich ja hier auch gar nicht darum, die Dispersion der Zellulose zu ermitteln, aber es hatte doch ein gewisses Interesse, zu prüfen, ob der sich ergebende Wert mit einem größeren Fehler behaftet sei. Bei der durchgeführten Näherungsrechnung, auf die ich hier nicht weiter eingehen will, ergab sich für das in Betracht kommende Gebiet zwischen 436 $\mu\mu$ und 675 $\mu\mu$ der Wert von etwa 0,02, der für einen festen Körper vom mittleren Brechungsexponenten 1,54. durchaus wahrscheinlich ist. Eine ähnliche Unsicherheit besteht, wie gleichfalls früher schon ausgeführt wurde, bei der Berechnung der Eigendoppelbrechung aus den Minimalwerten für die Gangunterschiede: 7,72, 5,95, 4,53; dazu kommt noch, daß der Betrag für δ_1 , d. h. der Anteil an der Gesamtdicke des Streifens ebenso, wie beim Zelloidin, nur mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen ist. Wählt man unter Berücksichtigung der Angaben auf S. 279 in Mitteilung II $\delta_1 = 0,25$, so erhält man für die Eigendoppelbrechung α_1 folgende Werte:

$$(\alpha_1)_{436 \mu\mu} = 0,01346, (\alpha_1)_{546 \mu\mu} = 0,01301, \\ (\alpha_1)_{675 \mu\mu} = 0,01223, \text{ und daraus } \nu_1 = 1,10.$$

Für die Berechnung der Werte α_2 , der Stärke der Stäbchendoppelbrechung, fällt dagegen diese Unsicherheit weg, da hierbei ja die Gesamtdicke des Streifens, für den in Tabelle VII dargestellten Fall also 1 mm, in Betracht kommt; man hat nur die Differenzen $\gamma_0 - \gamma_1$ zu bilden und daraus für die verschiedenen Wellenlängen die zugehörige Stärke der Stäbchendoppelbrechung α_2 zu berechnen. In der Tabelle VIII sind die gefundenen Zahlen zusammengestellt und außerdem in der letzten Reihe die Werte für ν_2 angegeben, wie sie sich direkt aus den Zahlen für $\gamma_2 = \gamma_0 - \gamma_1$ ergeben. Ferner ist in Fig. 6 wieder wie früher der Verlauf der Werte α_2 für die Wellenlänge von 546 $\mu\mu$ dar-

gestellt. Man sieht daraus, daß dasselbe, was auf S. 279 zur Fig. 4 gesagt worden ist, auch hier im wesentlichen seine Gültigkeit behält.

Tabelle VIII.

$(n_2)_D$	436 $\mu\mu$	$\alpha_2 \cdot 10^{-3}$ 546 $\mu\mu$	675 $\mu\mu$	ν_2
1,33	1,40	1,39	1,36	1,03
1,35	1,31	1,31	1,30	1,00
1,37	1,20	1,25	1,22	0,99
1,39	1,01	1,04	1,00	1,00
1,41	0,75	0,80	0,79	0,95
1,43	0,51	0,54	0,55	0,92
1,45	0,33	0,35	0,37	0,90
1,47	0,18	0,19	0,22	0,85
1,49	0,06	0,08	0,10	0,66 L
1,51	0,02	0,034	0,047	0,48 A
1,53	0	0,003	0,014	0
1,55	0,013	0,02	0	∞ Ch
1,57	0,06	0,05	0,014	4,5
1,59	0,15	0,12	0,08	1,9
1,61	0,32	0,25	0,19	1,7
1,63	0,48	0,40	0,30	1,6
1,65	0,76	0,65	0,51	1,6
1,661	0,97	0,83	0,64	1,5

*) Die Buchstaben B, L, A und Ch bedeuten hier wieder dasselbe wie in Tabelle V.

Fig. 6

Vergleicht man die Tabellen V und VII sowie die zugehörigen Kurventafeln Fig. 3 und Fig. 5 genauer mit einander, so erkennt man sofort, daß das Verhalten der Zellulose mit dem des Zelloidins in einem wichtigen Punkte fast ganz übereinstimmt. In beiden Fällen sinkt zunächst die Kurve der Gangunterschiede der Gesamtdoppelbrechung mit wachsenden Werten von n_2 , bei den Werten zwischen 1,52 und 1,56 wird für die verschiedenen Wellenlängen nacheinander ein Minimum erreicht, und von da ab steigen die Kurven wieder mit weiter wachsendem n_2 . Ganz dasselbe zeigt sich natürlich auch bei den Werten für die Stärke der Stäbchendoppelbrechung, die aus den beobachteten Gangunterschieden und der Streifendicke berechnet wurden. Zugleich fällt aber auch bei dem Betrachten der Kurven auf,

daß bei der Zellulose der Verlauf der Kurven nicht so gleichmäßig ist wie beim Zelloidin. Es macht sich hier sowohl beim Sinken der Werte, wie auch beim Ansteigen eine Störung bemerkbar, die auf dem absteigenden Ast stärker als auf dem ansteigenden hervortritt. Ich vermutete zunächst irgend einen versteckten Beobachtungsfehler, doch ergab sich bei den sehr zahlreichen Versuchsreihen, die den angeführten Zahlen zu Grunde liegen, sowohl in aufsteigender wie in absteigender Reihenfolge fast immer dasselbe Resultat. Die Versuche wurden stets in der Weise angestellt, daß die Streifen zuerst in reinem Wasser, darauf in verschiedenen Gemischen von Aethylalkohol und Wasser, dann in absolutem Alkohol und von da ab in Gemischen von Alkohol und Benzylalkohol bis zum reinen Benzylalkohol und schließlich in Gemischen von Benzylalkohol und Monobromnaphthalin bis zum reinen Monobromnaphthalin untersucht wurden. In jeder dieser Flüssigkeiten blieben die Streifen mindestens 24 Stunden, oft auch noch länger, ehe die Messung der Gangunterschiede vorgenommen wurde. Man darf somit wohl annehmen, daß innerhalb dieser Zeit jeweils eine vollständige Durchdringung der verhältnismäßig kleinen Objekte — es handelte sich doch stets nur um kurze Streifen von 3—4 mm Länge und 1—1,5 mm Dicke — stattgefunden hatte und das Brechungsvermögen der umgebenden Flüssigkeit auch zur Wirkung kam. Das ist aber doch an zwei ganz deutlich sich abhebenden Stellen offenbar nicht der Fall gewesen; denn sonst müßten diese Störungen wegfallen, zumal sie auch beim Zelloidin gar nicht zu beobachten waren. Worauf nun diese Ungleichmäßigkeiten, deren Betrag ja durchaus nicht beträchtlich ist, beruhen, vermag ich zur Zeit nicht mit Sicherheit anzugeben. Meine Vermutung geht dahin, daß das Adsorptionsvermögen der Zellulosepartikeln sich gegenüber den vier Flüssigkeiten verschieden verhält, was wohl auch von vornherein durchaus nicht unwahrscheinlich ist. Bestehen aber solche Verschiedenheiten, so wäre es auch ohne weiteres verständlich, wenn z. B. beim Uebergang vom Wasser zum Benzylalkohol durch den absoluten Alkohol hindurch und ebenso beim Verdrängen des Benzylalkohols durch das Monobromnaphthalin zeitweise geringe Unterschiede im Brechungsvermögen der Imbibitionsflüssigkeit und der umgebenden Mischung, deren Brechungsexponenten man direkt bestimmt, erhalten bleiben. Daß das Adsorptionsvermögen der Zellulose gegen Wasser

stärker als gegen Alkohol ist, hätte gar nichts Ueberraschendes; und ein ganz ähnliches Verhältnis könnte zwischen dem Benzylalkohol und dem Monobromnaphthalin bestehen. Wird z. B. das Wasser den Zellulosestäbchen durch den absoluten Alkohol nicht vollständig entzogen und erst durch den hinzukommenden Benzylalkohol völlig verdrängt, so müßte sich etwas Aehnliches im Verlauf der Kurven zeigen, wie wir es tatsächlich beobachten. Und ganz entsprechend würden die Dinge liegen, wenn die Zellulose gegenüber dem Benzylalkohol ein stärkeres Adsorptionsvermögen als gegen das Monobromnaphthalin besäße. Ich möchte jedoch ausdrücklich betonen, daß diese Bemerkungen nicht mehr als eine Vermutung enthalten sollen; denn zur Entscheidung dieser Frage bedürfte es weiterer systematisch durchgeführter Untersuchungen. Daß bei dem Verhalten des Zelloidins derartige Störungen nicht beobachtet wurden, ließe sich dann auf Grund jener Vermutung wohl einfach damit erklären, daß hier eigentlich nur eine Flüssigkeit, nämlich das Kaliumquecksilberjodid in wässriger Lösung in sehr verschiedenen Konzentrationen in Betracht kam. Hier dürften deshalb kaum größere Verschiedenheiten im Adsorptionsvermögen, die solche Störungen hervorrufen würden, zur Geltung kommen.

Abgesehen von den beiden Ungleichmäßigkeiten im Verlauf der Gangunterschiede, die übrigens, wie aus der Tabelle und der Kurven-tafel hervorgeht, für alle untersuchten Wellen-längen an denselben Stellen liegen, nämlich in der Nähe der Werte 1,37 und 1,61 für n_2 , zeigt das Verhalten der Zellulose und des Zelloidins in dem wichtigsten Punkte gute Ueber-einstimmung. Die Gesamtdoppelbrechung ist in beiden Fällen von dem Brechungsexponenten der eingelagerten Flüssigkeit abhängig und zwar in derselben Weise, wie dies nach der Theorie der Stäbchendoppelbrechung zu erwarten war. Berechnet man nach Berücksichtigung der Eigen-doppelbrechung den Gang der Stärke der Stäb-chendoppelbrechung, so ergibt sich auch für die Zellulose der charakteristische Verlauf in der Dispersion der Stäbchendoppelbrechung, wie aus den ν_2 -Werten in der Tabelle VIII deutlich hervorgeht. Auch das allmähliche An-steigen der ν_0 -Werte in Tabelle VII stimmt damit gut überein, denn hier fällt natürlich eine zweimalige Umkehr im Vorzeichen der Doppel-brechung weg, da ja beide Komponenten, aus denen sich die Gesamtdoppelbrechung zusam-mensetzt, dasselbe Vorzeichen besitzen. Es

kann sich deshalb, wie schon erwähnt wurde, keine so starke Abweichung in der Reihenfolge der Interferenzfarben zeigen, wie sie für das Zelloidin charakteristisch ist. Ganz besonders bemerkenswert ist es, daß die Zahlen für die Stärke der reinen Stäbchendoppelbrechung in den beiden Fällen so gut übereinstimmen, wäh-rend doch die Eigendoppelbrechung, wie sie sich aus den Minima der Kurven für die Gang-unterschiede ergibt, so beträchtliche Unterschiede nicht bloß in ihrer Stärke, sondern auch in ihrem Vorzeichen aufweist. Allerdings ist durch die Denitrierung eine ganz wesentliche chemi-sche und auch physikalische Veränderung ein-getreten, aber man darf nach früheren Unter-suchungen annehmen, daß der Aufbau der Systeme aus Stäbchen, die von Flüssigkeit um-hüllt sind, im wesentlichen derselbe geblieben ist; auch die Beibehaltung der Form nach einem so starken Eingriff spricht entschieden für die Berechtigung dieser Annahme. Denn so, wie nicht nur bei der Nitrierung der Zellulosefasern, sondern auch bei der nachfolgenden Denitrie-rung die Faserform vollständig erhalten bleibt, die Anordnung der die Fasern aufbauenden Teilchen also unverändert fortbesteht, so darf man auch hier annehmen, daß die Anordnung der stäbchenförmigen Teilchen in den Zelloidin- und in den Zellulosestreifen im wesentlichen dieselbe bleibt. Ist dies aber in der Tat so, dann muß auch die Stärke der Stäbchendoppel-brechung in diesen beiden Fällen nahezu gleich groß sein; denn die Werte für n_1 , die Bre-chungsexponenten der Stäbchen, sind bei dem Zelloidin und der Zellulose offenbar nur wenig von einander verschieden, und damit müssen die Differenzen $n_1 - n_2$, die für die Stärke der Stäbchendoppelbrechung maßgebend sind, eben-falls nur geringe Unterschiede zeigen. Ich werde später auf diesen wichtigen Punkt noch-mals zurückkommen.

Am Schlusse dieses Abschnittes möge noch kurz auf die schon erwähnten geringen Dimen-sionsänderungen der Streifen bei der Denitrie-rung hingewiesen werden. Es wurde auch schon angedeutet, daß dieselben Dimensions-änderungen eintreten, wenn man nicht gedehnte, sondern frische optisch vollständig isotrope Streifen denitriert. Solche Streifen zeigen nun nach der Umwandlung, auch ohne daß sie irgend eine künstliche Spannung erfahren haben, eine zwar schwache aber doch immerhin deut-liche Doppelbrechung; die längere Achse des Indexellipsoids liegt auch hier parallel zur Längsrichtung der Streifen. Diese Doppel-

brechung hat also, wenigstens bei jener prismatischen Form der Streifen, denselben Charakter, wie die durch starke Dehnung hervorgerufene; sie zeigt aber auch dieselbe Abhängigkeit von dem Brechungsexponenten der eingelagerten Flüssigkeit. Bringt man derartige Streifen nacheinander in Wasser, Aethylalkohol, Benzylalkohol und Monobromnaphthalin, so ist die Doppelbrechung im Benzylalkohol am schwächsten und bei dünnen Streifen kaum bemerkbar, in Wasser erreicht sie den höchsten Betrag, in Monobromnaphthalin ist sie etwas geringer. Dazwischen treten natürlich alle Uebergänge auf. Das ist also ganz dasselbe Verhalten, das auch die vorher stark gedehnten Streifen aufweisen, und man darf daher wohl mit Recht annehmen, daß hier ebenfalls schon ein Zusammenwirken von Stäbchen- und Eigendoppelbrechung vorliegt. Hält man an der Annahme fest, daß die optische Isotropie des ungedehnten Zelloidins auf die regellose Lagerung der stäbchenförmigen Teilchen zurückzuführen sei, so ist es auch verständlich, wenn allein durch die Dimensionsänderungen bei der Denitrirung zu Zellulose eine gewisse Umlagerung dieser Stäbchen eintritt, und die Summe der Einzelwirkungen jetzt von Null verschieden ist. Liegt, wie in unserem Falle, ein prismatischer Streifen vor, in dem die Dimension in einer Richtung die in den andern bedeutend überwiegt, so wird die bei der Denitrirung eintretende Querkontraktion eine optische Anisotropie hervorrufen, vorausgesetzt, daß die Stäbchen an sich schon optisch anisotrop sind. Es wirkt eben in diesem Falle die Querkontraktion so, als ob der Streifen durch die Denitrirung einen allseitigen Druck senkrecht zur Längsrichtung und dadurch eine bleibende Deformation erfahren hätte. Bedenkt man außerdem noch, daß, wie ebenfalls schon früher hervorgehoben wurde, bei der Denitrirung eine Vermehrung der Trockensubstanz, also eine Verringerung der Imbibitionsflüssigkeit eintritt, und damit dieselbe Anzahl der Stäbchen in einem in der Querrichtung engeren Raum Platz finden muß, so hat die entstehende Anisotropie gar nichts Ueberraschendes. Eine genauere quantitative Untersuchung hierüber würde sehr erwünscht sein; da aber die eben geschilderten Veränderungen für die zunächst zu erörternden Beziehungen zwischen Stäbchen- und Eigendoppelbrechung nur von nebensächlicher Bedeutung sind, so wurden jene Fragen nicht weiter verfolgt, als es für den Hauptzweck nötig erschien. Der Verlauf der Gangunter-

schiede, wie er oben ausführlich geschildert wurde, wird nämlich dadurch nicht weiter beeinflusst, daß durch die Denitrirung an sich schon eine schwache Eigendoppelbrechung entsteht; diese addiert sich eben zu der weit beträchtlicheren, die durch die starke bleibende Deformation hervorgerufen ist. Es wird also an dem Gesamtergebnis, soweit es die Feststellung der Stäbchendoppelbrechung und ihres Zusammenwirkens mit der Eigendoppelbrechung betrifft, gar nichts geändert. Nur wenn man den Betrag der Eigendoppelbrechung für eine bestimmte bleibende Verlängerung genau berechnen will, muß man die durch die Denitrirung allein schon entstandene berücksichtigen. Da aber die genaue quantitative Bestimmung der Stärke der Eigendoppelbrechung aus verschiedenen früher schon angedeuteten Gründen auf Schwierigkeiten stößt, so hat es für unsere Fragen keinen Zweck, neben dem weit überwiegenden Einfluß der wirklich vollzogenen Spannungsdeformation jenen geringen durch die Denitrirung allein eingetretenen durch die Rechnung scharf hervorzuheben. Dagegen hat es von anderen Gesichtspunkten aus ein gewisses Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die ursprüngliche Form der Zelloidinstücke auf die Art der Doppelbrechung nach der Denitrirung einen Einfluß hat. Es ist von vornherein zu erwarten, daß ein solcher Einfluß besteht, daß z. B. ein Würfel oder eine kreisförmige Scheibe sich anders verhalten, als ein prismatischer Streifen, dessen Länge den Querdurchmesser bedeutend übertrifft. Daß in dieser Beziehung ein ganz charakteristischer Unterschied besteht, haben die zur vorläufigen Orientierung angestellten Versuche schon mit Sicherheit ergeben und ich hoffe, in einer späteren Mitteilung darüber genauer berichten zu können.

X.

Das besonders merkwürdige Verhalten des Zelloidins hatte die Veranlassung zu der hier vertretenen Annahme gegeben, daß die akzidentelle Doppelbrechung dieses Körpers im imbibierten Zustand auf das Zusammenwirken zweier Komponenten von entgegengesetztem Vorzeichen zurückzuführen sei. Auf Grund dieser Annahme ließ sich auch sofort der überraschende zweimalige Durchgang durch den isotropen Zustand erklären. Allerdings konnte dabei die Stärke der Doppelbrechung in beiden Komponenten nicht zugleich konstant sein, wie dies bei den Apophylliten oder bei den ganz

ähnlich sich verhaltenden Mischkristallen aus dem optisch positiv einachsigen Bleidithionat und dem isomorphen aber negativen Strontiumdithionat der Fall ist⁷⁾. Denn hierbei kann nur ein einmaliger Durchgang durch den isotropen Zustand bei einer ganz bestimmten Zusammensetzung der Mischung auftreten, wie es auch die Erfahrung bestätigt hatte. Soll dagegen eine zweimalige Nullwirkung stattfinden, so muß die eine Komponente eine Doppelbrechung hervorrufen, deren Vorzeichen zwar stets dasselbe bleibt, deren Stärke aber in einer ganz bestimmten Weise veränderlich ist. Als eine solche Art von Doppelbrechung konnte nun in dem Zwei-Stoff-System des imbibierten Zelloidins nur die Stäbchen- oder die Schichten-doppelbrechung im Sinne O. Wiener's in Betracht kommen. Besteht das System aus einer festen und einer flüssigen Komponente, so muß in beiden Fällen durch Veränderung des Brechungsvermögens der Flüssigkeit auch eine Veränderung in der Stärke der Gesamtdoppelbrechung eintreten. Mit Rücksicht auf die zweimalige Nullwirkung bei allmählicher Erhöhung des Brechungsexponenten n_2 waren zwei Möglichkeiten denkbar: entweder lag Stäbchendoppelbrechung vor, dann mußte die Doppelbrechung der anderen Komponente negativen Charakter besitzen; oder es handelte sich um Schichtendoppelbrechung, dann mußte die Doppelbrechung der anderen Komponente positiv sein. Bei den bleibend verlängerten Zelloidinstreifen kann, wie später noch ausführlicher zu begründen sein wird, als die veränderliche Komponente nur die Stäbchendoppelbrechung in Frage kommen; also muß die Doppelbrechung der anderen Komponente, d. h. in diesem Falle die der Stäbchen selbst, negativ sein. Hieraus ergeben sich zwei wichtige Folgerungen: erstens müssen die Teilchen, aus denen die Streifen aufgebaut sind, räumlich anisotrop sein, d. h. sie müssen eine der Stäbchenform sich nähernde Gestalt haben; und zweitens müssen diese Teilchen nicht bloß räumlich, sondern auch optisch anisotrop sein. Durch die starke bleibende Verlängerung werden die Stäbchen so orientiert, daß ihre Längsachsen einer Parallelstellung zustreben und somit ihre Gesamtwirkung optisch als eine von Null verschiedene Summe der Einzelwirkungen erscheint, während im nicht deformierten Zelloidin wegen der völlig regellosen Lagerung der Stäbchen diese Summe der Einzelwirkungen gleich Null werden muß, weil sie sich immer paarweise gegenseitig aufheben.

⁷⁾ Zeitschr. f. Kristallogr. 52, 48—57 (1913).

Diese Folgerungen sind aber nur berechtigt, wenn der Verlauf der Gesamtdoppelbrechung und der aus ihr errechneten Stäbchendoppelbrechung mit den Forderungen übereinstimmt, die sich aus den Wiener'schen Gleichungen ergeben. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, ist dies in der Tat in weitgehender Weise der Fall. Wenn auch die Kurve für die Stäbchendoppelbrechung nicht ganz mit derjenigen übereinstimmt, die für einen Idealfall gefunden wurde, so zeigt sie doch im wesentlichen ganz ähnliche Eigenschaften, wie aus den Darlegungen auf S. 280 in Mitteilung II hervorgeht. Besonders wichtig erscheint mir auch, daß ganz dieselben starken Verschiedenheiten in der Dispersion der Doppelbrechung auftreten, wie ein Vergleich der Tabellen VI und VIII sofort ergibt.

Ebenso wie das Verhalten des Zelloidins läßt auch das der Zellulose die gezogenen Folgerungen berechtigt erscheinen. Hier wie dort ist die gesetzmäßige Veränderung der Gesamtdoppelbrechung und der daraus zu bestimmenden Stäbchendoppelbrechung mit dem allmählichen Ansteigen der Werte von n_2 unverkennbar. Wenn auch der Verlauf der Kurven nicht ganz so gleichmäßig wie beim Zelloidin ist, indem an zwei Stellen geringe Störungen bemerkbar werden, so sind diese doch so geringfügig, daß sie die wesentlichen Uebereinstimmungen überhaupt nicht beeinträchtigen können. Das Auftreten der Minima an den Stellen, wo die Differenz $n_1 - n_2 = 0$ wird, und das Bestehen der größten Gangunterschiede in den Flüssigkeiten, für die die Differenzen $n_1 - n_2$ am höchsten sind, sowie die dazwischen liegenden stetigen Uebergänge lassen die große Ähnlichkeit in beiden Fällen mit genügender Sicherheit hervortreten; zumal jene geringen Störungen in anderer Weise eine ganz befriedigende Erklärung finden können. Auch daß in der Dispersion der Doppelbrechung dieselben starken Verschiedenheiten auftreten, wie sie sich theoretisch für ein solches Zwei-Stoff-System ergeben müssen, spricht entschieden für die Berechtigung jener Folgerungen.

Es könnte mir nun vielleicht eingewendet werden, daß die aus den Beobachtungen gezogenen Schlüsse gewissermaßen schon in den gemachten Voraussetzungen über die Mitwirkung von Stäbchendoppelbrechung versteckt seien. Solchen etwaigen Einwürfen möchte ich gleich jetzt in einigen Bemerkungen entgegen-treten. Daß wir es in den untersuchten Körpern mit Systemen zu tun haben, die sich

aus einer festen und einer flüssigen Komponente zusammensetzen, unterliegt jedenfalls keinem Zweifel. Es erscheint mir ferner als ganz sicher, daß die zur Imbibition verwendeten Flüssigkeiten weder beim Zelloidin noch bei der Zellulose irgend eine chemische Veränderung der festen Teilchen hervorrufen. Das Zelloidin verhält sich gegenüber dem Wasser und ebenso auch den verschieden konzentrierten Lösungen von Kaliumquecksilberjodid völlig indifferent, wie vielfache Vorversuche sowohl mit Zelloidinstreifen, wie auch mit unveränderten Nitrozellulosefasern von hohem Stickstoffgehalt bewiesen haben. Ebenso rufen weder Wasser, noch Alkohol, noch Benzylalkohol oder Monobromnaphthalin irgend eine chemische Aenderung der Zellulose hervor. Alle Flüssigkeiten, die eine Quellung oder eine merkbare Formveränderung an den Streifen bewirkt hatten, waren bei der Auswahl sorgfältig ausgeschieden worden. Auch daß die ganzen Aenderungen in der Gesamtdoppelbrechung beim Wechseln der Flüssigkeiten vollständig reversibel waren, spricht entschieden dafür, daß die chemischen und auch physikalischen Eigenschaften der festen Teilchen unverändert blieben. Es wäre ferner auch kaum zu erklären, warum beim Zelloidin nur bei einer ganz bestimmten Konzentration der Quecksilbersalzlösung das Minimum der Kurve erreicht wird, während sowohl bei einem nur wenig geringeren oder nur wenig höheren Wassergehalt der Lösung sogleich wieder ein Ansteigen des Gangunterschieds in demselben Sinne eintritt. Dasselbe gilt für das Verhalten der Zellulose; auch hier ist mit Sicherheit zu beobachten, wie nur bei einer ganz bestimmten Mischung das Minimum der Kurven erreicht wird. Ein nur geringer Zusatz von der höher oder der niedriger brechenden Flüssigkeit bewirkt sofort wieder ein Ansteigen des Gangunterschieds in dem gleichen Sinne. Alle diese Ueberlegungen führen, wie ich glaube, unbedingt zu dem Schlusse, daß es sich hier um eine mit dem Brechungsvermögen der flüssigen Komponente veränderliche Doppelbrechung handelt. Wären nun die festen Teilchen an sich optisch isotrop, so müßte bei Anwendung einer Flüssigkeit, deren Brechungsexponent mit dem der Teilchen übereinstimmt, das System ebenfalls isotrop bleiben. Allerdings tritt beim Zelloidin, wie wir wissen, zweimal Isotropie auf, aber nur dann, wenn die Differenz $n_1 - n_2$ nicht Null, sondern das eine Mal einen positiven und das andere Mal einen negativen Wert hat. Bei der Zellulose dagegen

wird die Gesamtdoppelbrechung überhaupt bei keiner Flüssigkeit Null. Wird also $n_1 - n_2 = 0$, so läßt sich bei beiden Körpern nicht Isotropie, sondern eine bestimmte Stärke der Doppelbrechung beobachten, die beim Zelloidin das negative, bei der Zellulose das positive Vorzeichen besitzt. Diese Doppelbrechung kann aber nur eine Eigenschaft der festen Komponente sein, und da die festen Teilchen durch die verschiedenen Flüssigkeiten keine Veränderungen erfahren, so muß sie bei allen Versuchen konstant bleiben. Ich habe sie deshalb von vornherein als Eigendoppelbrechung bezeichnet.

Noch auf eine weitere Beobachtung möchte ich kurz hinweisen, die zwar nichts Neues lehrt, die aber in bequemer Weise den entgegengesetzten Charakter der Eigendoppelbrechung in beiden Körpern bezeugt. Stellt man aus den stark gedehnten Streifen nicht zu dünne Querschnitte her, so kann man an diesen auch das Verhalten im sog. konvergenten Licht prüfen. Wählt man zunächst diejenigen Flüssigkeiten, bei denen $n_1 - n_2 = 0$ ist, so erkennt man sofort, daß die Schnitte aus dem Zelloidin das Achsenbild eines negativen einachsigen und die aus Zellulose das eines positiven Kristalls zeigen. Beim Zelloidin kann man nun das negative Achsenbild leicht in ein positives umwandeln, wenn man z. B. die Schnitte in Wasser legt. Bei der Zellulose dagegen zeigen die Schnitte in allen Flüssigkeiten das positive Achsenbild. In den Zelloidinschnitten sieht man auch beim allmählichen Steigen des Wertes von n_2 recht gut dieselben Erscheinungen, wie sie für die Achsenbilder verschiedener Varietäten von Apophylliten seit langem bekannt sind.

XI.

In jedem System, das aus einer flüssigen und einer festen Komponente in stark dispersem Zustande besteht, kann nur dann optische Isotropie eintreten, wenn die Differenz $n_1 - n_2$ verschwindet und die Teilchen völlig regellos gelagert sind. Dabei ist es gleichgültig, ob die Teilchen selbst optisch isotrop oder anisotrop sind; denn auch im zweiten Falle müßte die Summe der Einzelwirkungen Null sein. Bleibt $n_1 - n_2 = 0$ und wird durch irgend einen Einfluß die Lagerung der Teilchen in der Weise geändert, daß eine Ungleichwertigkeit der Richtungen in dem System zustande kommt, dann kann Doppelbrechung auftreten, wenn die Teilchen selbst anisotrop sind. Mag die Aenderung der Lagerung nun durch mechanische Defor-

mation, durch ein elektrisches oder magnetisches Feld, oder auch durch irgend eine gerichtete Strömung erzielt werden; stets muß dann die Summe der Einzelwirkungen von Null verschieden sein. Das ist im wesentlichen auch der Sinn der in den letzten Jahren oft besprochenen Langevin'schen Orientierungshypothese, die besonders zur Erklärung der elektro- und magneto-optischen Doppelbrechung gewisser kolloider Lösungen aufgestellt worden ist. Auch die merkwürdigen optischen Eigenschaften der sog. flüssigen Kristalle, sowie manche Erscheinungen bei gerichteten Strömungen in gewissen kolloiden Lösungen sind auf eine Orientierung an sich schon optisch anisotroper Teilchen zurückgeführt worden⁸⁾. Auf alle diese Dinge kann jedoch in dieser Mitteilung nicht näher eingegangen werden, es soll vielmehr nur darauf hingewiesen werden, daß derartige Anschauungen keineswegs neu sind. Schon vor mehr als 50 Jahren haben E. Brücke und C. Nägeli die Anisotropie der Fasern des Tier- und Pflanzenkörpers auf eine gleichsinnige, oder doch annähernd gleichsinnige Orientierung anisotroper Molekülkomplexe zurückgeführt, und besonders Nägeli hat diese Anschauung in mehreren sehr exakten Arbeiten genauer zu begründen versucht; er nannte später diese Teilchen „Mizelle“ und danach hat man seine Anschauung auch wohl als die Hypothese der kristallinen Mizelle, oder kurz als Mizellarhypothese bezeichnet⁹⁾. Sie behandelt keineswegs nur die optischen Eigenschaften der Zellhäute u. dergl., sondern auch die Quellbarkeit, die Wachstumserscheinungen, die Kohäsionsverhältnisse usw. Auch auf diese Dinge näher einzugehen konnte hier nicht meine Aufgabe sein; aber ich wollte doch auf jene Ansichten über den Aufbau der Zellhäute, besonders der Zellulosefasern hinweisen, weil ja die beiden Körper, die ich bei meinen Untersuchungen vorzugsweise benutzte, als Derivate der in der Natur vorkommenden Zellulose betrachtet werden müssen. Hält man an der Nägeli'schen Ansicht fest und berücksich-

tigt man außerdem die Vorgänge bei der Entstehung der Nitrozellulose, die fast vollkommene Erhaltung der Faserform und den dabei eintretenden Wechsel im Charakter der Doppelbrechung, so liegt die weitere Annahme nahe, daß die Form der Zellulosemizelle trotz dem starken chemischen Eingriff gar keine wesentliche Aenderung ihrer Gestalt erfährt. Auch bei der starken Auflockerung, die die Schießbaumwolle bei der Herstellung des Zelloidins erfährt, kann wohl nur eine völlige Desorientierung der Teilchen eintreten, ihre Einzelgestalt wird aber sicher beibehalten. Und wandelt man nun wieder das Zelloidin durch Denitrirung in Zellulose um, so wird, wie schon mehrfach angedeutet worden ist, auch hierbei keine irgendwie wesentliche Aenderung in der Form der Mizelle stattfinden. Wir kommen so auch auf einem ganz anderen Wege zu demselben Schluß, den wir bereits aus den Ergebnissen der Untersuchungen über den Verlauf der Doppelbrechung in den bleibend verlängerten Streifen aus Zelloidin und Zellulose gezogen hatten, daß nämlich die festen Teilchen in diesen Systemen nicht nur räumlich, sondern auch optisch anisotrop seien. Die Teilchen haben eben stäbchenförmige Gestalt, und bei der starken bleibenden Deformation wird ihre frühere regellose Lagerung so verändert, daß sie nunmehr einer Orientierung zustreben, in der ihre Längsachsen mehr und mehr eine der Dehnungsrichtung sich nähernde Lage einnehmen. Aus dem optischen Verhalten der Nitrozellulosefasern, wie es sich aus den Untersuchungen Hans Ambronn's¹⁰⁾ ergeben hat, dürfen wir ferner schließen, daß die stäbchenförmige Mizelle mit ihren Längsachsen parallel der Längsachse der Fasern gestellt ist; besonders die Eigenschaften der gefärbten Fasern machen dies sehr wahrscheinlich. Wie ich früher schon gezeigt habe, ergeben sich bei der Einlagerung von Farbstoffen in die verlängerten Zelloidin- und Zellulosestreifen ganz dieselben Verschiedenheiten in der Absorption nach verschiedenen Richtungen. Es erscheint mir deshalb ganz berechtigt, wenn ich auch hieraus den Schluß ziehe, daß die festen Teilchen in diesen Körpern im wesentlichen dieselbe Gestalt haben, mögen sie nun in bezug auf ihre Längsachse positive oder negative Doppelbrechung besitzen.

Aus allen diesen auf verschiedenen Wegen gewonnenen Ergebnissen darf man nun wohl mit großer Sicherheit annehmen, daß zu der stets positiven Stäbchendoppelbrechung beim

⁸⁾ Vgl. hierzu: W. Voigt, *Elektrooptik und Magnetooptik* (Handwörterbuch d. Naturw. 3, 483, u. 6, 712); ferner: Ders., *Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten* (Physik. Zeitschr. 17, 76—87, 128—135, 152—161); H. Diesselhorst und H. Freundlich, *Ueber Schlierenbildung in kolloiden Lösungen und ein Verfahren, die Gestalt der Kolloidteilchen festzustellen* (Physik. Zeitschr. 17, 117—128, 1916).

⁹⁾ Eine Zusammenstellung der Literatur hierüber findet sich in: V. v. Ebner, *Untersuchungen über die Anisotropie organisierter Substanzen* (Leipzig 1882).

¹⁰⁾ Hans Ambronn, a. a. O. 30 flgde.

Zelloidin negative und bei der Zellulose positive Eigendoppelbrechung hinzukommt und daß das Zusammenwirken dieser beiden Komponenten den charakteristischen Verlauf der Gesamtdoppelbrechung, wie er sich bei meinen genauen Messungen darstellte, in ganz befriedigender Weise zu erklären vermag. Die Eigendoppelbrechung darf man wohl auch trotz den eingetretenen Spannungsdeformationen als konstant annehmen; denn es sind zum Erzeugen der bleibenden Verlängerungen nur schwache Spannungen nötig; das Zelloidin im imbibierten Zustande ist eine sehr plastische Masse, die schon durch einen schwachen Fingerdruck eine Veränderung der Form erfährt. Es ist deshalb kaum anzunehmen, daß in einem solchen Körper, der nahezu 80 Proz. Flüssigkeit enthält, eine Deformation der Stäbchen selbst eintritt, es ist ohne Zweifel viel wahrscheinlicher, daß nur eine Aenderung in ihrer Lage herbeigeführt wird. Wir haben es also mit einem ganz ähnlichen Vorgang zu tun, wie ich ihn früher bei einigen pflanzlichen Gummiarten angenommen habe und wie man ihn künstlich erzeugen kann, wenn man Fäden aus einer Mischung von Kolophonium und Wachs zieht. Auch auf diese Untersuchungen kann ich hier nicht näher eingehen, sondern muß auf die hierüber veröffentlichten Arbeiten verweisen ¹¹⁾.

XII.

Die Werte für die Eigendoppelbrechung, wie sie aus den Gangunterschieden berechnet wurden, bei denen die Stäbchendoppelbrechung als ausgeschaltet betrachtet werden konnte, ergeben nun nicht etwa die Stärke der Doppelbrechung der Stäbchen selbst, aus denen die Systeme aufgebaut sind, sondern nur diejenige Differenz der Brechungsexponenten in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen, die aus der Summe der Einzelwirkungen entsteht. Erst wenn die Deformation soweit getrieben werden könnte, daß alle Stäbchen wirklich parallel orientiert wären, dann würde die Eigendoppelbrechung des Systems mit der der Einzelstäbchen übereinstimmen. Je stärker die bleibende Verlängerung ist, desto mehr muß die Richtung der Längsachsen der einzelnen Stäbchen von der regellosen Lage abweichen. Die Gesamtwirkung des Systems wird deshalb, zunächst ganz abgesehen von der hinzukommenden Stäb-

chendoppelbrechung, von dem Grade der Deformation abhängen. Ein Streifen, der nur um 25 Proz. seiner ursprünglichen Länge gedehnt worden ist, zeigt natürlich eine geringere Doppelbrechung, als ein solcher, der eine bleibende Verlängerung um 100 Proz. erfahren hat. Um vergleichbare Ergebnisse bei den Messungen der Gangunterschiede zu erhalten, sind deshalb stets, wie schon anfangs erwähnt worden ist, in demselben Grade verlängerte Streifen verwendet worden; denn nur in diesem Falle darf man annehmen, daß die Stärke der Doppelbrechung der einen Komponente, also der Eigendoppelbrechung, konstant bleibt, wenn nach einander verschieden brechende Imbibitionsflüssigkeiten in das System eingeführt werden. Aber nicht bloß die Eigendoppelbrechung ist von dem Grade der Deformation abhängig sondern auch die Stäbchendoppelbrechung denn diese muß gleichfalls um so höher werden je mehr die Orientierung der Stäbchen sich der völligen Parallelstellung nähert. Sowohl die Eigendoppelbrechung wie die Stäbchendoppelbrechung muß deshalb stets niedriger sein, als in einem System, in dem eine vollkommen parallele Anordnung der Stäbchen vorhanden ist. Da dieser Grenzfall aber durch mechanische Deformation wohl kaum erreicht werden kann, so wird sich für jeden Grad der Verlängerung auch eine bestimmte Stärke der Eigendoppelbrechung und für den Wert von n_2 eine bestimmte Stärke der Stäbchendoppelbrechung ergeben. Besitzen beide entgegengesetztes Vorzeichen, so muß die Gesamtdoppelbrechung dann Null werden, wenn die aus der Stärke der beiden Anisotropien sich ergebenden Gangunterschiede absolut gleich werden. Daß dieser Fall bei demselben Wert von n_2 für verschiedene Grade der Verlängerung eintritt, ist von vornherein unwahrscheinlich; denn die Veränderung der Eigendoppelbrechung und die der Stäbchendoppelbrechung bei zunehmender Deformation stehen wohl sicher nicht in so einfacher Beziehung zu einander. Es muß also, wie übrigens die bereits angestellten Versuche bestätigt haben, der Nullwert für den Gangunterschied des ganzen Systems bei Verschiedenheit im Grad der Deformation auch bei verschiedenen Werten von n_2 auftreten.

Es ist nun von besonderem Interesse, dieses Wandern der Nullwerte durch genaue Messungen für verschiedene Wellenlängen zu verfolgen. Man kann dabei entweder in der Weise verfahren, daß man an demselben Streifen, der mit einer Flüssigkeit von bestimmtem Brech-

¹¹⁾ Ueber das optische Verhalten der Kutikula und der verkorkten Membranen (Ber. d. Deutsch. Bot. Ges. 6, 226—230, 1888), sowie die schon unter 2)–4) genannten Mitteilungen.

ungsexponenten durchtränkt ist, bei fortschreitender Dehnung beobachtet, oder indem man Streifen von bestimmter Verlängerung nacheinander mit verschiedenen Flüssigkeiten imbibiert und dann feststellt, bei welchen Werten von n_2 der Gangunterschied auf Null herabgeht. Auf diese Weise den Einfluß des Deformationsgrades auf die Stärke der Gesamtdoppelbrechung zu prüfen, ist natürlich nur beim Zelloidin möglich; denn nur hier kann eine solche Nullwirkung erwartet werden. Aber auch bei der Zellulose kann man die Unterschiede untersuchen, die sich bei verschiedener Stärke der Deformation geltend machen. Wie die bisher angestellten Versuche ergeben haben, wird mit zunehmender Deformation sowohl die Stärke der Stäbchendoppelbrechung wie die der Eigendoppelbrechung gesteigert. Die genaueren Messungen dieser Veränderungen sind noch keineswegs abgeschlossen, aber es darf schon jetzt hervorgehoben werden, daß die Beziehungen zwischen dem Deformationsgrad und der Gesamtdoppelbrechung sowohl wie der Eigen- und Stäbchendoppelbrechung im besonderen manchen interessanten Aufschluß zu geben versprechen. Hat man einmal die genauen Zahlen für die Stärke der Doppelbrechung bei 25, 50, 75, 100 Proz. bleibender Verlängerung, so kann man daraus vielleicht auch durch Extrapolation die Werte für noch beträchtlich stärkere Deformationen wenigstens annäherungsweise erhalten, und aus diesen werden sich dann eher Schlüsse auf das Verhalten bei vollständiger Parallelstellung der Stäbchen ziehen lassen. Hierüber hoffe ich in einer weiteren Mitteilung eingehender berichten zu können.

Eine viel größere Annäherung an völlig parallele Orientierung der Stäbchen oder Mizelle ist jedenfalls in vielen Zellhäuten von Pflanzen verwirklicht, besonders in den sehr langgestreckten Bastfasern, wie sie manche Nesselarten besitzen. Solche Zellen sind oft über 20 cm lang, und ihre Wände zeigen eine Stärke der Doppelbrechung, die die des Quarzes mehr als sechsmal übertrifft. Hieraus könnte man eher auf die Stärke der Doppelbrechung der Zellulosestäbchen schließen; denn jene Membranen verhalten sich innerhalb kleiner Flächengebiete fast wie einheitliche Kristalle. Ihr gesamter Aufbau stellt allerdings wegen der radialen und konzentrischen Anordnung der optischen Symmetrieachsen ein zylinderförmiges Kristallaggregat dar. Vergleicht man nun mit der Doppelbrechung dieser Zellulose die aus den vorstehenden Messungen ermittelte, so fällt der

große Unterschied auf; denn das System der Stäbchen in den bleibend verlängerten Zellulosestreifen besitzt bei mittlerer Wellenlänge für die Differenz $n_a - n_o$ nur den Wert 0,013, die Stärke der Doppelbrechung ist also nur wenig größer als die des Quarzes, die 0,009 für dieselbe Wellenlänge beträgt. Diese große Verschiedenheit erscheint wohl etwas überraschend, sie erklärt sich aber leicht daraus, daß in den untersuchten Zellulosestreifen der Idealfall der völligen Parallelstellung der Stäbchen sicher bei weitem noch nicht erreicht ist. Außerdem ist wohl auch anzunehmen, daß die Doppelbrechung der durch Denitrierung gewonnenen Zellulosemizelle etwas geringer ist, als die der Zellwände in den Nesselfasern. Auch für die Nitrozellulose besteht ein ähnlicher Unterschied. Wie aus früheren Beobachtungen¹²⁾ hervorgeht, besitzen die nitrierten Ramiefasern von 13,16 Proz. Stickstoffgehalt für die Wellenlänge $546 \mu\mu$ einen Gangunterschied von 0,32; daraus berechnet sich bei einer Dicke von 20μ die Stärke der Doppelbrechung $n_o - n_a = 0,008$. Nach den angenäherten Bestimmungen der entsprechenden Zahl für die gedehnten Zelloidinstreifen ergibt sich dagegen für dieselbe Wellenlänge nur 0,001. Erst wenn man in der Lage wäre, nach der vorhin angedeuteten Methode die Stärke der Doppelbrechung für völlige Parallelstellung der Stäbchen zu ermitteln, könnte man auch einen genaueren quantitativen Vergleich dieser Zahlen anstellen.

Am Schlusse dieser Mitteilung möchte ich nochmals auf diejenigen Ergebnisse hinweisen, denen meines Erachtens eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Die Messungen haben bewiesen, daß die Doppelbrechung der untersuchten Körper in einer bestimmten Weise von dem Brechungsvermögen der eingelagerten Flüssigkeit abhängt. Die Kurve der Gangunterschiede zeigt in beiden Fällen ein Minimum, wenn das Brechungsvermögen der festen Teilchen und das der Flüssigkeit übereinstimmt. Es wurde daraus der Schluß gezogen, daß die beobachtete Doppelbrechung durch das Zusammenwirken zweier Komponenten zustande kommt. Davon bleibt die eine bei der Einlagerung verschieden brechender Flüssigkeiten konstant; sie muß als eine Eigenschaft des Systems der festen Teilchen betrachtet werden, und ich habe sie deshalb als Eigendoppelbrechung bezeichnet. Die andere dagegen ist mit dem Brechungsvermögen der Flüssigkeit veränderlich, und auf

¹²⁾ Hans Ambronn a. a. O. 24.

Grund verschiedener Ueberlegungen kam ich zu dem weiteren Schluß, daß diese zweite Komponente als Stäbchendoppelbrechung im Sinne O. Wiener's aufzufassen sei. Ist aber diese Folgerung berechtigt, dann müssen die festen Teilchen in den untersuchten Systemen stäbchenförmige Gestalt besitzen und durch die bleibende Verlängerung so orientiert werden, daß ihre Längsachsen einer Parallelstellung mit der Dehnungsrichtung zustreben. Je stärker die Verlängerung ist, desto mehr wird die Anordnung der vorher regellos gelagerten Teilchen sich diesem Zustand nähern, und desto stärker muß sowohl die Eigendoppelbrechung wie die Stäbchendoppelbrechung des Systems werden. Besitzt die Eigendoppelbrechung, wie dies beim Zelloidin der Fall ist, das negative Vorzeichen, so muß in zwei bestimmten Fällen als Resultierende optische Isotropie eintreten, was die Versuche bestätigt haben. Gerade dieser Umstand scheint mir besondere Beweiskraft für die vorgetragene Ansicht zu haben.

Es wäre sehr erwünscht, wenn noch auf anderem Wege die räumliche Anisotropie der Teilchen und der Uebergang aus der regellosen Lagerung in eine mehr orientierte Anordnung bewiesen werden könnte. Es liegt nahe, an die Durchstrahlung der Streifen mit Röntgenstrahlen zu denken. Jedoch glaube ich, daß dabei kein befriedigendes Ergebnis zu erhalten wäre, weil die gleichsinnige Orientierung selbst bei sehr starker Verlängerung keineswegs so weit vorgeschritten ist, daß sich wie bei einem einheitlichen Kristall ein charakteristisches Laue-Diagramm ergeben würde. Auch F. Rinne¹³⁾ hat an stark gedehnten Zelluloidstreifen keine Wirkung in diesem Sinne erhalten. Mehr Aussicht auf Erfolg dürften dagegen Versuche haben, die nach der Methode von P. Debye und P. Scherrer¹⁴⁾ angestellt würden und zwar nicht

an den gedehnten, sondern an den noch isotropen Streifen. Nach den theoretischen Darlegungen und den Versuchen dieser beiden Forscher kann man bei Durchstrahlung sog. amorpher Körper mit Röntgenstrahlen aus den Interferenzerscheinungen feststellen, ob ein kristallinischer oder amorpher Zustand vorliegt. Die Untersuchungen wurden mit feinen Pulvern verschiedener Körper, wie amorphem Bor, amorphem Silizium, Lithiumfluorid u. a. angestellt, und ergaben mit Sicherheit den kristallinen Zustand dieser Körper. Debye und Scherrer weisen auch darauf hin, daß die Interferenzen, die W. Friedrich¹⁵⁾ bei der Durchstrahlung von Wachs und Paraffin erhalten hatte, für das Vorhandensein regellos gelagerter sehr kleiner Kriställchen in diesen Körpern sprechen. Daß eine solche mikrokristallinische Struktur bei Wachs und Paraffin sowie bei vielen Fetten u. dergl. in der Tat besteht, darauf haben schon Versuche von D. Brewster aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts schließen lassen¹⁶⁾. Man kann übrigens die zahllosen sehr kleinen Kriställchen z. B. in einer dünnen Wachsschicht im Polarisationsmikroskop bei stärkerer Vergrößerung sofort erkennen. Würde man nun bei der Durchstrahlung frischer Zelloidinstücke ähnliche Interferenzwirkungen erhalten, so wäre damit ein sehr erwünschter weiterer Beweis für die räumliche und optische Anisotropie der darin enthaltenen festen Teilchen erbracht. Leider bin ich zur Zeit nicht in der Lage, derartige Versuche anzustellen.

(Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. in Göttingen Math.-phys. Kl. 47, 1—15, 1916, und Physik. Zeitschr. 17, 277 bis 283, 1916).

¹⁵⁾ W. Friedrich, Physik. Zeitschr. 14, 317 (1913).

¹⁶⁾ D. Brewster, On the production of crystalline structure in crystallised powders by compression and traction (Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh 20, 558, 1853). Vgl. auch die oben schon unter 2), 3) und 11) zitierten Arbeiten, sowie S. Schwendener, Gesammelte botan. Abhandl. 1, 375 (1898).

¹³⁾ F. Rinne, Beiträge zur Kenntnis der Kristall-Röntgenogramme (Ber. der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss. Math.-phys. Kl. 67, 312, 1915).

¹⁴⁾ P. Debye und P. Scherrer, Interferenzen aus regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht, I