

### 35. Messung der Strömungsdoppelbrechung bei grosser Apparatendoppelbrechung

von A. Frey-Wyssling und E. Weber.

(11. III. 41.)

Die von *Signer*<sup>1)</sup> zur Messung der Strömungsdoppelbrechung ursprünglich verwendete Apparatur aus Kunstharz besass eine sehr geringe eigene Doppelbrechung. Bei den neueren von der mechanischen Werkstätte *Haller* in Bern nach den Angaben von *Signer* hergestellten und in den Handel gebrachten metallischen Strömungsapparaten mit vergoldeten oder Chromstahl-Zylinderoberflächen, liefert der Spalt der Apparatur, in welchen die zu untersuchende Flüssigkeit eingefüllt wird, durch wiederholte Lichtreflexion jedoch Gangunterschiede, die oft mehrfach grösser sind als die kleinen Doppelbrechungseffekte der geströmten Flüssigkeit, die man messen möchte. Da es zur Zeit nicht möglich ist, das an den polierten Zylinderwänden reflektierte Licht zu vernichten<sup>2)</sup>, muss man die störende Apparatendoppelbrechung durch ein geeignetes Subtraktionsverfahren von den gemessenen Werten abziehen. Nur durch eine solche Elimination der Störung können einwandfreie Resultate über die Strömungsanisotropie der untersuchten Flüssigkeiten oder Lösungen erhalten werden.

#### Messverfahren.

Das Ziel der Strömungsdoppelbrechungsmessung besteht in der Festlegung der Auslöschrichtung der zwischen dem rotierenden Innenzylinder und der feststehenden äusseren Hohlzylinderfläche bewegten Flüssigkeit und der Bestimmung des Gangunterschiedes, der durch die gerichteten Molekeln erzeugt wird. Die Auslöschrichtung gibt über die Länge der untersuchten Molekeln Auskunft, indem sich kurze Molekeln unter  $45^\circ$  zur Spalttangente einstellen, während sehr lange Molekeln annähernd parallel zur Spaltachse ausgerichtet werden<sup>3)</sup>. Da man die Auslöschrichtung auf den Radius des rotierenden Zylinders bezieht, ergeben sich somit Auslöschwinkel von  $45\text{—}90^\circ$  für optisch positive Molekeln und Winkel von  $135\text{—}180^\circ$  für optisch negative Molekeln. Der Gangunterschied ist das Mass für die Stärke der durch die Strömung erzeugten Doppelbrechung.

<sup>1)</sup> *Signer, R.*, Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257 (1930).

<sup>2)</sup> *Boehm, G.*, Hbd. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 3, S. 3984 (1939).

<sup>3)</sup> *Signer und Gross*, Z. physikal. Ch. [A] **165**, 161 (1933); *Signer, R.*, Faraday **32**, 296 (1936).

Die Messung geschieht nach dem von *Signer* ausgearbeiteten Verfahren mit Hilfe des Kompensators von *Sénarmont*, das heisst durch Einschaltung eines  $\frac{1}{4}$ -Undulations-Glimmerblättchens (für  $\lambda = 589 \text{ m}\mu$  der verwendeten Natrium-Lichtquelle), das einfallendes linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes Licht verwandelt. Bringt man die Auslöschrichtung der doppelbrechenden strömenden Flüssigkeit in die  $45^\circ$ -Stellung, bezogen auf die Schwingungsebene des Polarisators, so lässt sich die erzeugte Phasendifferenz ermitteln durch Drehung des Aufsatzanalysators aus der zum Polarisator senkrecht gekreuzten Ausgangsstellung bis in jene Stellung, bei der das Gesichtsfeld vollständig dunkel erscheint. Sie beträgt:

$$\frac{\alpha_{\max}}{180^\circ},$$

wobei  $\alpha_{\max}$  den Drehwinkel des Analysators bedeutet<sup>1)</sup>. Durch Verwendung eines Halbschattenkeils nach *Macé de Lépinay* lässt sich die Dunkelstellung auf  $0,2^\circ$  genau einstellen (*Signer* und *Gross* 1933).

Die Messung der Phasendifferenz nach dieser Methode ist nur richtig, wenn man das Objekt genau in die  $45^\circ$ -Stellung bringt. Dreht man das Objekt aus dieser Stellung heraus, so gelingt es, die Aufhellung des Gesichtsfeldes gleichwohl durch Drehung des Analysators zu kompensieren, aber der Drehwinkel ist dann kleiner als  $\alpha_{\max}$ . Bringt man das Objekt in die Auslöschstellung, so wird der Winkel  $\alpha$  schliesslich Null. Trägt man die Drehwinkel des Analysators in Funktion der Winkelablesung am Drehtisch auf, d. h. in Funktion des Winkels  $\beta$ , den  $n\gamma$  des doppelbrechenden Spaltes mit der Richtung  $A-A$  des Analysators bildet<sup>2)</sup>, so erhält man eine Sinuskurve. Die Amplitude dieser Sinuskurve gibt die Phasendifferenz an, und der Schnittpunkt mit der Abszissenachse den Auslöschwinkel  $\beta$ . Es ist zu bemerken, dass eine vollständige Periode dieser Sinuskurve durchlaufen wird, wenn man den Objektisch um  $180^\circ$  gedreht hat, da ja der Übergang von fehlender bis maximaler Aufhellung des Objektes durch Drehung um  $45^\circ$  erreicht wird. Der Masstab auf der Abszissenachse ist bei diesen Sinuskurven daher doppelt so gross wie bei Sinusschwingungen, deren Periode  $360^\circ$

<sup>1)</sup> *Ambrohn* und *Frey*, Das Polarisationsmikroskop, Leipzig 1926, S. 63. Um die Doppelbrechung zu erhalten, muss die Phasendifferenz mit der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Lichtart multipliziert werden und durch die Dicke des durchleuchteten Objektes dividiert werden. Da die Phasendifferenz der Doppelbrechung proportional ist, soll bei den folgenden graphischen Darstellungen von Doppelbrechungskurven gesprochen werden (Fig. 1, 2, 4, 5 und 6).

<sup>2)</sup> Die Eichung der Gradeinteilung am Drehtisch auf die Spaltrichtung erfolgt nach *Signer*, indem man dieselbe Lösung bei gleichem Gradienten bei Links- und Rechtsrotation untersucht; die Spaltrichtung ergibt sich dann als die Winkelhalbierende zwischen den Ablesungen der Auslöschstellungen bei Links- und Rechtsrotation. Näheres über dieses Verfahren s. *E. Weber*, Diss. E.T.H. Zürich 1941.

beträgt. Diese Tatsache muss bei der folgenden Ableitung der Vektorendreiecke berücksichtigt werden. Da sich von den Sinuskurven beliebig viele Punkte experimentell bestimmen lassen, kann man den Schnittpunkt der Kurve mit der Abszissenachse und damit den Auslöschwinkel  $\beta$  sehr genau ermitteln.

### Überlagerung von Strömungsdoppelbrechung und Apparatendoppelbrechung.

Lässt man eine Flüssigkeit, die Strömungsdoppelbrechung liefert, im Rotationsapparat strömen, so lässt sich mit dem angegebenen Messverfahren eine Doppelbrechung registrieren. Diese Doppelbrechung ist aber nicht die gesuchte Strömungsanisotropie der Flüssigkeit, sondern die Resultante der Apparatendoppelbrechung und der gesuchten Strömungsdoppelbrechung.

Die Apparatendoppelbrechung wird nach *Signer* und Mitarbeitern ermittelt, indem man die optische Anisotropie des mit der untersuchten Flüssigkeit gefüllten Spaltes bei ruhendem Rotor misst<sup>1)</sup>. Man erhält dann eine Sinuskurve, deren Amplitude die Phasendifferenz angibt, die vom Apparat erzeugt wird, und einen Schnittpunkt mit der Abszissenachse, der die Auslöschrichtung des Spaltes festlegt. Es wäre zu erwarten, dass diese Auslöschrichtung parallel zum Spalte verläuft, denn bei Durchleuchtung des Spaltes mit parallelen Lichtstrahlen schwingt das reflektierte linear polarisierte Licht aus Symmetriegründen parallel zum Spalt. Diese Erwartung wird jedoch bei Apparaten mit aufgeschraubtem Bodenfenster keineswegs erfüllt, denn solche Fenster liefern stets eine weitere zusätzliche Doppelbrechung. Wenn man auch noch so sorgfältig isotrope Deckgläschen ausliest, so entsteht beim Aufschrauben doch stets Spannungsdoppelbrechung, deren Orientierung je nach dem Drucke, den die einzelnen Schraubchen auf das Glas ausüben, sehr stark wechselt. Die Apparatendoppelbrechung setzt sich daher zusammen aus der Spannungsdoppelbrechung der Fenster und der Reflexionsdoppelbrechung der polierten Spaltwände, deren Grösse ausserdem noch vom Brechungsvermögen der in den Spalt gefüllten Flüssigkeit abhängt. Die Apparatendoppelbrechung kann deshalb ganz beliebig orientiert sein, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man das untere Fenster losschraubt und nachher die Schrauben wieder anzieht.

Für die Festlegung der Spaltrichtung mit Hilfe der Gradierung am Drehtisch kann daher die Apparatendoppelbrechung nicht verwendet werden, denn ihre Auslöschung verläuft im allgemeinen schief zur Spaltrichtung. Diese Unbestimmtheit der Apparatendoppelbre-

<sup>1)</sup> Herrn Kollege *Signer* sind wir für die Einführung in die Messmethodik und für die Förderung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

chung ist jedoch für die Messung der Strömungsdoppelbrechung nicht bedenklich, falls es gelingt, sie bei jeder Messung vollständig auszuschalten. In Fig. 1 ist eine Messreihe graphisch dargestellt. Es handelt sich um in Cyclohexanon gelöstes Polystyrol, das beim Gradienten 10400 bei 20° C geströmt worden ist. Die mit  $R$  bezeichnete Sinuskurve entspricht der Gesamtdoppelbrechung von Apparatendoppelbrechung + Strömungsdoppelbrechung. Die mit  $A$  bezeichnete Sinuskurve ist dagegen die Apparatendoppelbrechung. Wie man sieht, sind die beiden Sinuskurven stark gegeneinander verschoben.

Die gesuchte Strömungsdoppelbrechung muss durch Subtraktion der Apparatendoppelbrechung  $A$  von der resultierenden Gesamtdoppelbrechung  $R$  gewonnen werden. In der Tat kann man durch Subtraktion der Sinuskurve  $A$  von der Sinuskurve  $R$  eine neue Sinuskurve  $S$  erhalten, die dann der Strömungsdoppelbrechung entsprechen müsste.

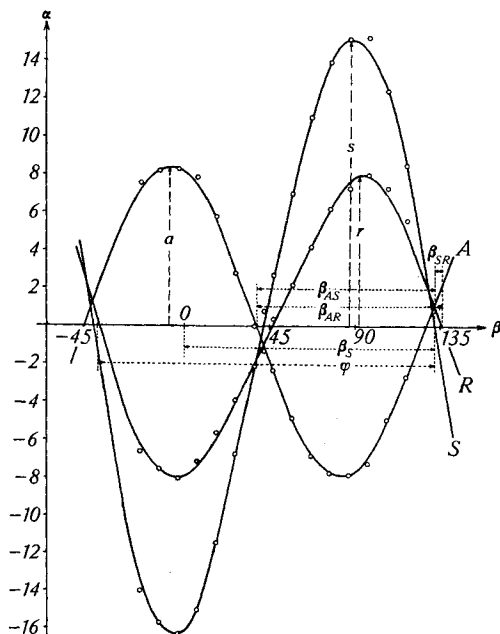


Fig. 1a.

Polystyrol.

Überlagerung von positiver Apparatendoppelbrechung  $A$  (messbar) und negativer Strömungsdoppelbrechung  $S$  (gesucht) zur resultierenden Gesamtdoppelbrechung  $R$  (messbar) bei der im Texte beschriebenen Polystyrol-Lösung.  $S$  wird durch Subtraktion von  $R - A$  gefunden.

Ordinaten = Drehgrade  $\alpha$  des Sénarmont-Kompensators.

Abszissen = Stellung  $\beta$  der Spaltdiagonale bezogen auf die Analysatorrichtung  $A-A$ .

So einleuchtend die Konstruktion der Doppelbrechungskurve  $S$  nach dem Verfahren des Berner Institutes ist, so lässt sich doch nicht ohne weiteres einsehen, dass man zwei verschieden orientierte Doppelbrechungen in so einfacher Weise durch Addition gegeneinander verschobener Sinuskurven zusammenlegen kann. Im folgenden soll die Richtigkeit dieser Konstruktion bewiesen und ihr Anwendungsbereich abgegrenzt werden. Da die experimentell gewonnenen Kurven selten ideale Sinuskurven sind (siehe  $R$  von Fig. 1a), ist in Fig. 1b ein theoretisches Beispiel gegeben, von dem im Folgenden ausgegangen werden soll.

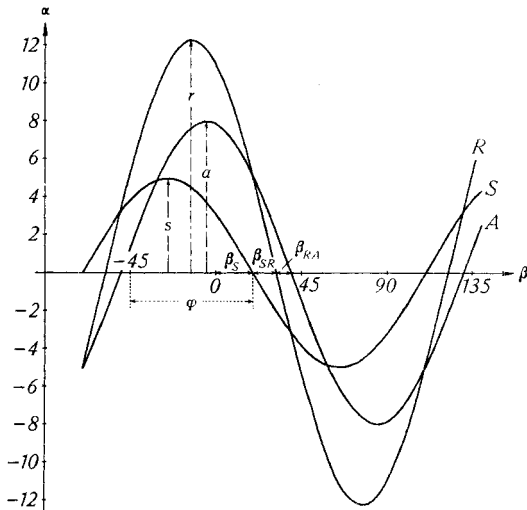


Fig. 1 b.

Theoretische Kurven.

Überlagerung von positiver Apparatendoppelbrechung  $A$  und positiver Strömungsdoppelbrechung  $S$  (theoretische Kurven). Abszissen und Ordinaten wie in Fig. 1a.

### Vektorenkonstruktion.

Weil die gesuchte Strömungsdoppelbrechung  $S$  anders orientiert ist als die Apparatendoppelbrechung  $A$ , handelt es sich um eine schiefe Überlagerung zweier Anisotropien<sup>1)</sup>, wie sie bei schief ge-

<sup>1)</sup> Sowohl die Apparatendoppelbrechung, als auch die Strömungsdoppelbrechung können zusammengesetzt sein und lassen sich ihrerseits nach dem hier beschriebenen Verfahren in ihre Teildoppelbrechungen zerlegen, wenn jeweils eine von zwei Komponenten und die Resultante bekannt sind. Folgende Teilanisotropien können auftreten:

Apparatendoppelbrechung = Spannungsdoppelbrechung der Fenster + Reflexionsdoppelbrechung des Spaltes (abhängig vom Brechungsindex der eingefüllten Lösung);

Strömungsdoppelbrechung = Eigendoppelbrechung der gelösten Partikel + Eigendoppelbrechung des Lösungsmittels + Formdoppelbrechung der Lösung als Mischkörper. (Opderbeck, F., Diss. Bonn a/Rh. 1937, S. 64; Sadron, G., J. Physique et Radium **8**, 481 (1937).)

kreuzten doppelbrechenden Lamellen vorkommt<sup>1)</sup>. Es gibt nun eine einfache Methode, wie die resultierende Doppelbrechung eines solchen Systems auf konstruktivem Wege gewonnen werden kann<sup>2)</sup>.

Es sei eine schwach doppelbrechende Lamelle gegeben, deren Phasendifferenz  $a$  beträgt, und deren Auslöschrichtung von  $n\gamma$  mit der Schwingungsrichtung des Analysators  $A—A$  den Winkel  $\beta_A$  einschliesst. Über diese Lamelle sei eine zweite doppelbrechende Lamelle unter einem beliebigen schiefen Winkel gelagert, deren Phasendifferenz  $s$  beträgt und deren Auslöschrichtung von  $n\gamma$  mit  $A—A$  den Winkel  $\beta_S$  einschliesst (Fig. 2). Die resultierende Doppelbrechung  $R$  und deren Ausrichtung können gewonnen werden, indem man aus den beiden Phasendifferenzen  $a$  und  $s$  als Vektoren ein Dreieck mit dem Aussenwinkel  $2(\beta_A - \beta_S)$  konstruiert. Die dritte Seite des Vektorendreiecks gibt dann durch ihre Länge die resultierende Phasendifferenz  $r$  an, und die anliegenden Innenwinkel des Dreiecks entsprechen den doppelten Winkeln, die  $r$  mit  $a$ , bzw. mit  $s$  einschliesst.

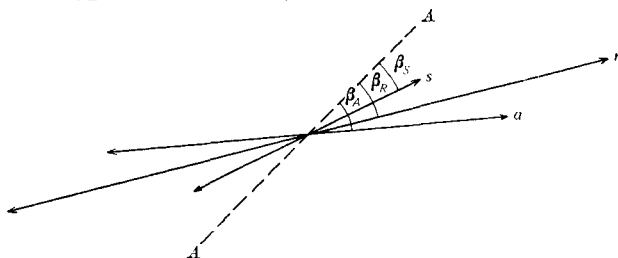


Fig. 2.

Grösse und Auslöschrichtung der Phasendifferenzen von  $A$ ,  $S$  und  $R$  aus Fig. 1 b durch Vektoren dargestellt.  $A—A$  Schwingungsrichtung des Analysators. Die Auslöschwinkel  $\beta$  sind auf diese Richtung bezogen.

$a$  bedeutet die Phasendifferenz der Apparatendoppelbrechung  $A$  und  $s$  diejenige der gesuchten Strömungsdoppelbrechung  $S$ . Wie sich diese beiden Doppelbrechungen zur resultierenden Phasendifferenz  $r$  zusammensetzen, ist in Fig. 3 dargestellt. Von den eingetragenen Winkeln bedeuten  $\beta_{A,S}$  den Winkel zwischen der Richtung von  $n\gamma$  der Apparatendoppelbrechung und  $n\gamma$  der gesuchten Strömungsdoppelbrechung;  $\beta_{S,R}$  den Winkel zwischen  $n\gamma$  der unbekannten Strömungsdoppelbrechung<sup>3)</sup> und  $n\gamma$  der messbaren resultie-

<sup>1)</sup> Frey-Wyssling, A., Protoplasma (1941), im Druck.

<sup>2)</sup> Pockels, F., Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig 1906, S. 280.

<sup>3)</sup> Der Winkel, den  $n\gamma$  der Strömungsdoppelbrechung mit der Schwingungsrichtung des Analysators einschliesst, ist mit  $\beta_S$  zu bezeichnen, und der gesuchte, auf den Radius des Rotationsapparates bezogene Auslöschwinkel  $\varphi$  ist dann nach Fig. 1 b  $\varphi = \beta_S + \pi/4$

In der Dissertation von Frl. Guggisberg (Bern 1940) ist der Winkel  $\beta$  nicht auf die Schwingungsrichtung des Analysators, sondern auf diejenige des Polarisators bezogen; infolgedessen bildet jener Winkel zu dem in dieser Arbeit benützten Winkel  $\beta$  das Komplement.

renden Doppelbrechung  $R$ ;  $\beta_{R,A}$  den Winkel zwischen  $n\gamma$  der Resultante und  $n\gamma$  der Apparatendoppelbrechung.

Da  $a$  und  $r$  sowie der Winkel  $\beta_{R,A}$ , welchen die Auslöschungsrichtungen ( $n\gamma$ ) der Apparatendoppelbrechung und der resultierenden Doppelbrechung miteinander einschliessen, messbar sind, kann man das Vektorendreieck konstruieren und die gesuchte Strömungsdoppelbrechung auf konstruktivem Wege ermitteln.

Die Addition von zwei gegeneinander verschobenen Sinuskurven gleicher Periode

$$a \cdot \sin x + s \cdot \sin (x + \chi) = r \cdot \sin (x + \psi)$$

wie sie in Fig. 1 dargestellt sind, entspricht der Vektoren-Addition von Fig. 3, wenn man für  $\chi$  den Winkel  $2\beta_{A,S}$  und für den  $\psi$  Winkel  $2\beta_{R,A}$  einsetzt. Bei der Dreieckskonstruktion muss der doppelte Winkel  $\beta$  aufgetragen werden, weil bei den Sinuskurven von Fig. 1 der Masstab auf der Abszissenachse doppelt so gross ist wie bei einer gewöhnlichen Sinusschwingung (die Periode beträgt nur  $\pi$  anstatt  $2\pi$ ).

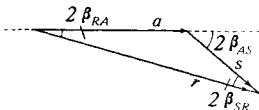


Fig. 3.

Vektorendreieck, zu Fig. 2. Zur Konstruktion sind die doppelten Winkel  $\beta$ , die die Vektoren in Fig. 2 miteinander einschliessen, zu benutzen! Die Phasendifferenz  $s$  der gesuchten Strömungsdoppelbrechung  $S$  wird mit Hilfe der drei messbaren Bestimmungsstücke  $a$ ,  $r$  und Winkel  $2\beta_{R,A}$  gefunden.

Hiemit ist bewiesen, dass die von *Signer* befolgte Methode zur Bestimmung der unbekannten Strömungsdoppelbrechung  $S$  aus der gemessenen Gesamt-  $R$  und Apparatendoppelbrechung  $A$  richtig ist. Zugleich erlaubt aber dieser Beweis den Messbereich abzugrenzen, innerhalb dessen jene Konstruktion zulässig ist.

### Gültiger Messbereich.

a) Grösse der Phasendifferenz. Mit dem Kompensator von *Sénarmont* lassen sich in monochromatischem Lichte Gangunterschiede bis zu einer ganzen Wellenlänge einwandfrei messen. Für die vektorielle Addition von zwei schief sich überkreuzenden Doppelbrechungen, wie sie hier beschrieben worden ist, dürfen jedoch nur sehr geringe Phasendifferenzen verwendet werden, die  $\frac{1}{8}$  nicht überschreiten. Bei grösseren Gangunterschieden darf die Vektorenkonstruktion nicht in einer Ebene, sondern sie muss auf einer Kugelfläche erfolgen (s. *Pockels*, S. 280). Die Gangunterschiede stellen dann Hauptkreisbogen dar und die doppelten Kreuzungswinkel  $2\beta$  bilden die Winkel zwischen den entsprechenden Hauptschnitten durch

die Projektionskugel<sup>1)</sup>. Bei sehr kleinen Phasendifferenzen wird das auf diese Weise gebildete sphärische Dreieck in erster Näherung ein ebenes Dreieck, und nur unter dieser Bedingung ist die in dieser Arbeit verwendete Konstruktion mit geraden Vektoren zulässig.

Wenn die Phasendifferenzen so gross werden, dass sie durch gebogene Vektoren dargestellt werden müssen, können auch die Kurven, bei welchen man den Drehwinkel  $\alpha$  des Kompensatoranalysators von *Sénarmont* in Funktion der Stellung des Drehtisches aufträgt, keine Sinuskurven mehr sein. Theoretisch tritt nur in der  $0^\circ$ - und in der  $45^\circ$ -Stellung des Objektes linear polarisiertes Licht aus dem  $\frac{1}{4}$ -Undulationsplättchen des *Sénarmont*-Kompensators aus. In allen übrigen Stellungen entsteht jedoch elliptisch polarisiertes Licht. Man kann daher theoretisch nur in den beiden Stellungen  $0^\circ$  und  $45^\circ$  die Aufhellung des Objektes durch Drehung des Analysators vollständig zum Verschwinden bringen. Bei kleinen Phasendifferenzen (kleiner als  $\frac{1}{8}$ ) ist die Exzentrizität des elliptisch polarisierten Lichtes jedoch so gering, dass man dessen schwächliche Schwingungsellipsen in erster Näherung als Gerade auffassen kann. Ist der Gangunterschied jedoch grösser, so wird die Exzentrizität der Schwingungsellipsen so bedeutend, dass man das Objekt nur noch in der  $0^\circ$ - und der  $45^\circ$ -Stellung vollständig kompensieren kann. In allen übrigen Stellungen lässt sich durch Drehung des Analysators zwar eine maximale Dunkelheit, aber nicht vollständige Dunkelheit erzielen. Trägt man die Drehwinkel  $\alpha$  des Analysators bei dieser maximalen Dunkelheit in Funktion der Stellung des Drehtisches auf, so ergeben sich keine Sinuskurven mehr, sondern glocken- bis treppenartige Kurven wie sie in Fig. 4 für Phasendifferenzen des Objektes von  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{8}$  und  $\frac{1}{2}$  dargestellt sind.

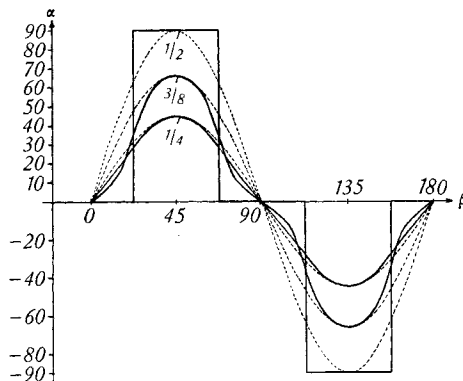


Fig. 4.

Kompensationskurven bei Phasendifferenzen von über  $\frac{1}{8}$ . Anstelle der punktiert angegebenen Sinuskurven erhält man für  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{8}$  und  $\frac{1}{2}$  die ausgezogenen glocken- bis treppenförmigen Kurven.

<sup>1)</sup> Vgl. Björnsthål, Y., Physikal. Z. **40**, 437 (1939); Z. Instrumentenk. **59**, 425 (1939).



Obschon jede einzelne dieser Kurven die Phasendifferenz und die Auslöschrichtung einer entsprechenden doppelbrechenden Schicht richtig wiedergibt, so lassen sich doch diese Kurven, wenn sie gegeneinander verschoben sind, nicht addieren, um auf diese Weise die resultierende Phasendifferenz und die resultierende Auslöschrichtung zweier schief sich überlagernden Doppelbrechungen zu ermitteln. Denn durch Addition solcher Kurven erhält man keine Sinuskurve, sondern komplizierte asymmetrische Periodenkurven mit mehreren Wendepunkten, für welche die oben benützte Summierung mit Hilfe ebener Vektoren nicht mehr zu Recht besteht.

Falls somit Phasendifferenzen von über  $\frac{1}{8}$  (d. h. maximale Drehwinkel  $\alpha_{\max}$  des *Sénarmont*-Analysators von über  $22\frac{1}{2}^\circ$ ) in der Strömungstrommel auftreten, so führt die Anwendung der besprochenen Kurven- oder Vektorensubtraktion bei der Ermittlung der Strömungsdoppelbrechung zu groben Fehlern. Bei den bisherigen Messungen der Strömungsdoppelbrechung an sehr verdünnten Lösungen molekular disperser Stoffe kommt diese Fehlerquelle jedoch kaum in Betracht. Aber wenn die Apparatendoppelbrechung recht beträchtlich ist, oder wenn man mit konzentrierten molekularen oder micellaren Solen arbeitet, die eine starke Strömungsdoppelbrechung erzeugen, so können so hohe Gesamtdoppelbrechungen  $R$  auftreten, dass die Registrierung der *Sénarmont*-Winkel keine Sinuskurven mehr liefert, wie dies die experimentell bestimmte Kurve von Fig. 5 zeigt, wo die Phasendifferenz gegen  $63^\circ$ , d. h. mehr als  $\frac{1}{3}$  beträgt. In diesem Falle lässt sich die Korrektur der Apparatendoppelbrechung nach dem hier besprochenen Verfahren nicht mehr einwandfrei durchführen, weil die Subtraktion  $R$  minus  $A$  asymmetrische Sinuskurven liefert; sondern man muss mit Hilfe eines Lehrbuches der Krystall-optik (z. B. *Pockels*) zur Berechnung der resultierenden Schwingungs-ellipsen übergehen.

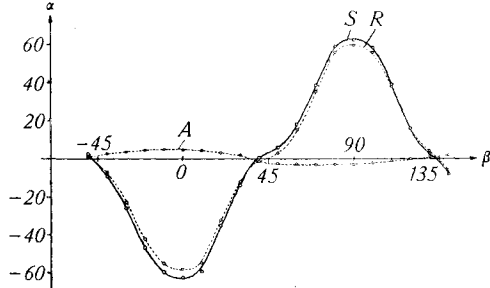


Fig. 5.

Doppelbrechungskurven von 0,06% Polystyrol in Cyclohexanon bei  $20^\circ \text{C}$  und Gradient 10400 (experimentelle Kurven)

Apparatendoppelbrechung  $A$ :  $\alpha = 4^\circ$ , Sinuskurve

Gesamtdoppelbrechung  $R$ :  $\alpha = 59^\circ$ , symmetrische Glockenkurve

Strömungsdoppelbrechung  $S$ : durch Subtraktion: asymmetrische Kurve.

b) Konstanz der Phasendifferenzen. Man sollte sich bei jeder Messung auch überzeugen, ob der maximale Drehwinkel des Analysators im negativen und im positiven Gebiete gleich gross ist. Nur dann liegt eine konstante Doppelbrechung vor, die man einwandfrei nach dem beschriebenen Verfahren auswerten kann. Nach unseren Erfahrungen ist diese Voraussetzung sehr häufig nicht erfüllt. Durch Subtraktion der Apparatendoppelbrechungskurve von der Gesamtdoppelbrechungskurve erhält man dann zwar eine resultierende Kurve, die Phasendifferenzen und Auslöschwinkel ablesen lässt, aber diese Grössen können mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein. Diese lassen sich sofort erkennen, wenn man das Vektorendreieck zeichnet. Auch wenn man zum Ausgleich des Amplitudenunterschiedes als Vektoren das Mittel zwischen dem ungleichen positiven und negativen Ausschlag nimmt, ergeben sich wesentlich andere Werte als sie aus der konstruierten resultierenden Kurve abgelesen werden. Die Anwendung der Kurvensubtraktion kann somit in solchen Fällen zu Fehlern führen, wenn man sich nicht von der Amplitudengleichheit der durch Messung erhaltenen Kurven im positiven und negativen Gebiete überzeugt. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so liegen eben keine echten Sinuskurven vor, so dass man keine einwandfreien Werte für die Strömungsdoppelbrechung ermitteln kann. Wie gross diese Fehler sind, hängt vom Amplitudenunterschied im positiven und negativen Gebiete ab.

Der Amplitudenunterschied kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein: Durch die Rotation erfolgt eine Erwärmung der geströmten Flüssigkeit, die durch den Kühlmantel der Rotations-trommel kaum vollständig eliminiert werden kann. Die Temperatursteigerung hat eine vermehrte *Brown'sche* Bewegung, d. h. eine erschwerte Richtbarkeit der Teilchen zur Folge. Am Anfang der Messung, bei der Bestimmung der ersten Amplitude der Gangunterschiede, fällt dann die Strömungsdoppelbrechung grösser aus als bei der Bestimmung der zweiten Amplitude.

Es kann jedoch auch der umgekehrte Fall eintreten, dass die Amplitude während der Strömung fortwährend steigt, bis sie ein Maximum erreicht. Ein solcher Versuch ist in Fig. 6 dargestellt. Es handelt sich um eine Wachslösung, und die Zunahme der Doppelbrechung ist, wie gezeigt werden soll<sup>1)</sup>, eine Folge submikroskopischer Krystallitbildung in der Lösung während der Strömung. Auch in diesem Falle lässt sich natürlich die Strömungsdoppelbrechung nach dem Kurvensubtraktionsverfahren nicht ermitteln, bis in der Lösung ein Gleichgewicht eingetreten ist.

---

<sup>1)</sup> Weber, E., Diss. E.T.H. 1941. Zürich.

Wenn man Serienmessungen anstellt und sich vor allem auf die Ermittlung des Schnittpunktes der Doppelbrechungskurve mit der Abszissenachse verlegt, um möglichst rasch den Auslöschwinkel  $\varphi$  zu ermitteln, entgeht einem die Veränderlichkeit der Amplitude

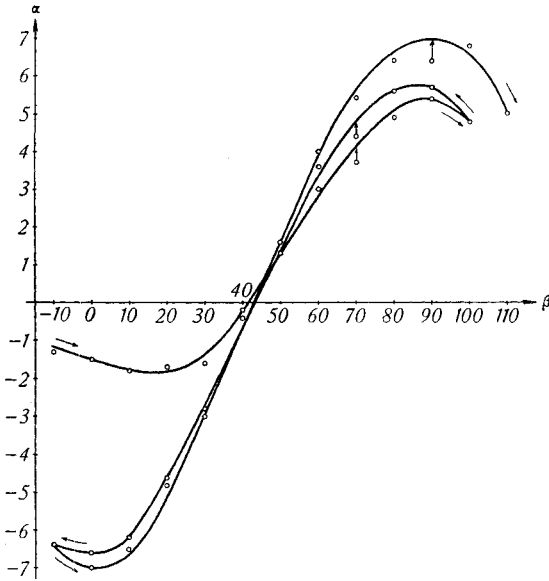


Fig. 6.

Strömungsdoppelbrechungskurve  $S$  einer Karnaubawachslösung, deren Phasendifferenz sich während der Strömung zufolge Micellbildung ändert, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

leicht und man bemerkt dann die Fehler, die sich in die Bestimmungsmethode einschleichen, nicht. Aus diesem Grunde hat man die Doppelbrechungskurven bei derartigen Systemen stets mehrmals vom einen Amplitudenmaximum bis zum nächsten durchzumessen.

Pflanzenphysiologisches Institut der Eidg.  
Techn. Hochschule, Zürich.