ETH zürich

ETH Library

Ueber die Optik und die Struktur der Pflanzenwachse

Doctoral Thesis

Author(s):
Weber, Ernst

Publication date:
1942

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098717

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Ueber die Optik und die Struktur der Pflanzenwachse

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ernst Weber, dipl. rer. nat.

aus Schmiedrued (Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Frey-Wyssling
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Gäumann

Bern / Buchdruckerei Büchler & Co. / 1942

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Ueber die Optik und die Struktur der Pflanzenwachse.

Von *Ernst Weber.*

(Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich.)

Eingegangen am 7. Juni 1941.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und Problemstellung 112
I. Untersuchungsmaterial 114
II. Untersuchungsmethoden:
1. Konoskopische Untersuchung 120
2. Ausstrichpräparate 121
3. Strömungsmethode 122
III. Versuchstechnik des Strömungsverfahrens:
1. Apparatur 123
2. Messmethodik 126
3. Eichung der Apparatur 126
4. Bestimmung der optischen Grössen für optisch positive und optisch negative Moleküle 129
IV. Messergebnisse der Strömungsdoppelbrechung:
1. Karnaubawachs:
a) Konzentrations- und Temperaturreihen in CCl_4 130
b) Micellbildung während der Rotation 134
c) Effekte in verschiedenen Lösungsmitteln 140
2. Karnaubawachsschüppchen 144
3. Vergleichsmessungen an Bienenwachs 145
4. Strömen von reinen Estern, Alkoholen, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen 148
5. Rizinuswachs:
a) Bestimmung der Doppelbrechung an 20%igen Lösungen in Toluol und Tetralin 152
b) Messungen mit anderen Lösungsmitteln 154
6. Pinuswachs:
a) In Tetralin und CCl_4 156
b) In Metakresol 158
7. Phragmiteswachs 163
V. Struktur der von den Pflanzen ausgeschiedenen Wachse 164
VI. Schlussbetrachtungen 167
VII. Zusammenfassung 170
Literaturverzeichnis 171

Einleitung und Problemstellung.

Die Wachsausscheidung der Pflanzen war schon um die Mitte des letzten Jahrhunderts Gegenstand genauer Untersuchungen, die sich vorerst auf die Morphologie der Ueberzüge erstreckten. Die ersten wichtigeren Aufzeichnungen in der Literatur finden wir bei Treviranus (1832) und De Candolle (1833), die kurze Angaben über das Erscheinen von wachsartigen Substanzen auf Pflanzenorganen, namentlich auf Blättern, machen. Die eigentlichen grundlegenden Untersuchungen sind von De Bary (1871) gemacht worden. In einer Arbeit befasst er sich ausführlich mit der Morphologie. Seine Klassifikation der Ueberzüge, die sehr mannigfaltige Formen annehmen können, findet auch heute noch allgemeine Anwendung. Man unterscheidet nach dem Habitus drei verschiedene Typen oder Hauptformen, die nochmals unterteilt werden können und vielfach ineinander übergehen. Die drei Hauptklassen sind der Körnerüberzug, der Stäbchenüberzug und der Schichten- oder Krustenüberzug.

Der am häufigsten auftretende Körnerüberzug besteht aus Wachskörnchen von unregelmässiger rundlicher Form. Als Vertreter können etwa die glauken Formen von Cruciferen- und Liliaceenarten erwähnt werden; zu dieser Klasse gehören ebenfalls die als Reif bezeichneten Ueberzüge der verschiedensten Früchte (Pflaumen, Zwetschgen usw.). Als Beispiele für diese Gruppe dienten in unserer Arbeit Pinus silvestris und Ricinus communis.

In die formenreiche Gruppe der Stäbchenüberzüge gehören vor allem die Ausscheidungsprodukte von Gramineen, Scitamineen und Musaceen. Bei ihnen überzieht das Wachs in Form von zur Oberfläche senkrecht orientierten, am oberen Ende häufig hakenförmig verbogenen Stäbchen die Blätter und Stengel, sehr oft auch nur die Stengel-Knoten. Meistens sind die Stäbchen höher als die Epidermiszellen und nicht selten bündelweise miteinander vereinigt. Als Versuchsobjekt dieser Gruppe wurde Phragmites communis gewählt.

Schliesslich treten auch die Krustenüberzüge in der Mehrzahl der Fälle bei den Monocotyledonen auf, insbesondere innerhalb der Reihe der Spadicifloren. Ein häufiges Vorkommen findet man auch in der Familie der Crassulaceen und der Cactaceen. (Über die Verbreitung der Pflanzenwachse gibt eine ausführliche Arbeit von Rousseau [1925] Auskunft.) Die von uns untersuchten Krustenüberzüge stammen ebenfalls von Vertretern aus diesen Familien, nämlich von Copernicia cerifera, von Crassula argentea und von Opuntia Ficus indica.

Um den Begriff Pflanzenwachs eindeutig zu umgrenzen, reichen weder die chemischen noch die physikalischen Eigenschaften aus. Chemisch betrachtet sind die stark uneinheitlichen Körper zur Hauptsache Gemische von Estern hochmolekularer Fettsäuren mit hochmole-

kularen Alkoholen, freien Säuren, freien Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, unter denen die Ester gewöhnlich überwiegen und die typische Beschaffenheit bedingen. Der Begriff Pflanzenwachs ist also mehr eine biologische Bezeichnung als eine biochemische Gruppenbenennung.

Alle Pflanzenwachse sind kristallin; Wiesner (1871, 1876) hat als erster darauf hingewiesen. Alle Wachse liefern beim Ausstreichen mehr oder weniger stark anisotrope Strichpräparate. Die Wachsstäbchen von Saccharum spricht Wiesner (1876) als Kristallindividuen an. Alle diese Bildungen dürfen jedoch nach dem heutigen Sprachgebrauch nicht als echte Kristalle bezeichnet werden (s. S. 120).

Vom physiologischen Standpunkt aus sind die Wachse pflanzliche Exkrete oder Sekrete, auf alle Fälle Ausscheidungsprodukte, die im innern Stoffwechsel nicht weiter verwertet, sondern endgültig abgelagert werden. Nach Frey-Wyssling (1935) sind Exkrete Endprodukte des dissimilatorischen Stoffwechsels, wobei unter Dissimilation nicht nur der Stoffabbau, sondern die Stoffentfremdung überhaupt verstanden wird. Sekrete sind definitionsgemäss Ausscheidungsstoffe des assimilatorischen Stoffwechsels.

Es ist sehr schwer, das Phänomen der Wachsausscheidung nach seinen etwaigen physiologischen Zusammenhängen zu erklären. Eine notwendige Wirkung der Ueberführung von Kohlehydraten in Wachse ist ja zweifellos der Gewinn von Sauerstoff. (Renner, 1907.)

Die meisten Arbeiten über Pflanzenwachse beziehen sich auf morphologische und chemische Eigenschaften. Die Frage, auf welchem Wege und in welcher Form das Wachs durch die Zellwand der Epidermis herauswandert, wird in der Literatur kaum berührt. Treviranus (1838) spricht von einem Ausschwitzen des Wachses aus der Oberfläche von Organen. Vor allem befasst sich aber Dous (1927) mit der Abklärung des Ausscheidungsvorganges. Er vertritt einen anderen Standpunkt, der sich einer von De Candolle (1833) geäusserten Ansicht nähert. Dous nimmt an, dass das Wachs, völlig oder fast völlig im Plasma gebildet, durch feinste mikroskopisch sichtbare Poren hindurch nach aussen ausgeschieden wird. Eine in einzelnen Fällen von De Bary beobachtete zarte Radialstreifung interpretiert er als Perforation der Aussenmembran der Epidermiszellen. Gerade die stäbchenförmige Gestalt verschiedener Ueberzüge gibt er als Kriterium für die Möglichkeit eines Ergusses durch Gänge an. Seiner Meinung nach ist es unmöglich, auf eine andere Art die Entstehung der Stäbchen an so bestimmten Stellen anzunehmen, eine diffuse Bildung könne bestenfalls zu einer zusammenhängenden Schicht führen, nie aber zu Körpern charakteristischer Gestalt und ziemlich regelmässiger Verteilung. Da ich nie solche Poren habe feststellen können und die Argumentierungen von Dous mir nicht genügend stichhaltig schienen, bin ich von dem Gedanken ausgegangen, in dieser Arbeit den submikroskopischen Aufbau der ver-

schiedenen Ueberzüge mit Hilfe der Optik der Wachsmoleküle aufzuklären sowie Versuche über die Kristallisationsfähigkeit anzustellen, um dann nachher vielleicht Rückschlüsse auf den Ausscheidungsprozess ziehen zu können.

Für die Feststellung des optischen Charakters der Wachsmoleküle wurde zunächst beabsichtigt, mit verschiedenen Methoden nur qualitative Messungen vorzunehmen. Die Resultate der Strömungsdoppelbrechungsmessungen sind jedoch so unerwartet und interessant ausgefallen, dass diese Untersuchungen ausgedehnt wurden und die Bestimmung der Optik der Wachsmoleküle mit dem Strömungsverfahren zum eigentlichen Hauptziel dieser Arbeit gewählt wurde. Gleichzeitig konnten mit der äusserst empfindlichen Methode auch Studien über die Molekülaggregation (Micellbildung) und somit über die Kristallisationsfähigkeit der verschiedenen Wachsvertreter angestellt werden.

Versuche mit dem Ziel, die Optik der Wachsmoleküle festzustellen, sind im hiesigen Institut bereits von Madeleine Meyer (1938) an dem einheitlichen Suberinwachs Friedelin vorgenommen worden. Das Ergebnis war: positive Eigendoppelbrechung in bezug auf die morphologische Längsachse. Da es sich jedoch beim Friedelin um ein zyklisches, aus Korkschichten extrahiertes Wachs handelt, schienen mir die gefundenen Resultate nicht ohne weiteres auf die auf die Oberfläche von Pflanzenorganen ausgeschiedenen Wachse übertragbar, auch deshalb nicht, da die letzteren zu einem grossen Teil aus typischen Kettenmolekülen (z. B. Ester usw.) aufgebaut sind. Bei unseren Strömungsversuchen wurde deshalb darauf geachtet, die chemisch stark uneinheitlichen Pflanzenwachse möglichst in ihrem natürlichen Zustande, wie sie auf der Pflanze vorkommen, in Lösung zu bringen und der Untersuchung im Strömungsapparat zugänglich zu machen.

I. Untersuchungsmaterial.

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen musste teilweise selbst aus den Pflanzen gewonnen und gereinigt werden. Für die Wahl der Wachse waren vor allem die Zugehörigkeit ihrer Ueberzüge zu einer bestimmten morphologischen Wachsgruppe und die Möglichkeit, das Wachs in genügender Menge gewinnen zu können, massgebend. Neben den extrahierten Wachsen kamen auch käufliche Wachssorten und andere Handelsprodukte zur Untersuchung. Die Gewinnung, Reinigung und Beschaffenheit der Ausgangsstoffe für die strömungsoptischen Messungen sollen hier kurz beschrieben werden.

Das *Karnaubawachs* gehört in die Gruppe der Krusten- oder Schichtenüberzüge und ist in chemischer Hinsicht neben dem Bienenwachs wahrscheinlich am eingehendsten untersucht worden. Das Wachs überzieht in Form von Schüppchen die Blätter und Stengel der brasiliani-

schen Wachspalme Copernicia cerifera Mart. Ueber die Gewinnung, technische Reinigung und Verwendungsmöglichkeiten verweise ich auf die diesbezügliche Literatur. (Münter, 1868; Wiesner, 1871; u. a.) Die von uns verwendete käufliche Wachssorte hatte tiefbraune bis gelbliche Farbe und war mit starken Verunreinigungen durchsetzt. Das in äusserst harten Klumpen erhältliche Rohwachs musste für unsere Zwecke einer eingehenden Reinigung unterzogen werden. Zunächst wurde das Wachs in siedendem absoluten Alkohol gelöst, Tierkohle zugesetzt und heiss filtriert, worauf derselbe Vorgang noch zweimal mit Toluol als Lösungsmittel wiederholt wurde. Das dabei gelb gewordene Wachs wurde hierauf in heissem Chloroform in Lösung gebracht, nochmals Tierkohle beigegeben und heiss abfiltriert. Aus der heissen Lösung konnte nun mit einem Ueberschuss von kaltem Alkohol (82 %) das Wachs ausgefällt werden. Nach einigem Stehen wurde das gefällte weisse bis schwach gelbliche Karnaubawachs abfiltriert. Nach dem Trocknen war die nun reine Substanz für die Zubereitung der Lösungen verwendungsfähig.

Ueber die Löslichkeit von Karnaubawachs in Abhängigkeit der Temperatur in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gibt Tabelle 1 Auskunft.

Tabelle 1.

Maximale Löslichkeit in % von gereinigtem Karnaubawachs in organischen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	18°	30°	35°	40°	50°
Chloroform	2,8	12	20	22	—
Toluol	—	8	—	16	—
Tetralin	—	4	6	8	—
CCl_4	0,2	4	22	30	45
Hexan	0,15	—	—	—	—

Im Handel ist noch ein anderes, unter dem Namen gebleichtes Karnaubawachs von schneeweissem Aussehen, erhältlich. Es ist viel weicher als das gewöhnliche Karnaubawachs, auch in den andern physikalischen Eigenschaften lassen sich merkliche Abweichungen feststellen. Polarisationsoptische Untersuchungen haben gezeigt, dass diesem sogenannten gebleichten Karnaubawachs zu einem grossen Prozentsatz Paraffine beigemengt sind, weshalb es für die Strömungsversuche nicht in Frage kommen konnte.

Für das « gebleichte Karnaubawachs » sind daher auch die Löslichkeitsverhältnisse andere als sie für das Rohprodukt gefunden wurden. In CCl_4 lässt sich z. B. bei 18° bereits eine 11,4prozentige Lösung herstellen.

Die Versuche für die Krustenüberzüge wurden mit dem käuflichen und gereinigten Karnaubawachs durchgeführt, da das Ausgangsmaterial in grosser Menge zur Verfügung stand. Zu einigen Kontrollmessungen diente ein reines Wachsschüppchenpräparat aus der Institutssammlung. Die Schüppchen stammen von den Blättern der Copernicia-cerifera-Palme aus Brasilien. Sie konnten ohne vorhergehende spezielle Reinigung in ihrem natürlichen Zustande verwendet werden.

Die Analyse für die chemische Zusammensetzung hat nach Grün und Halden (1929) in der Hauptsache folgende Bestandteile ergeben: Myricylcerotat ($C_{30}H_{61}OCOC_{25}H_{51}$), Cerylalkohol ($C_{27}H_{56}O$), Myricylalkohol ($C_{30}H_{62}O$), unbenannter Alkohol (Glycol, $C_{25}H_{52}O_2$), unbenannter Alkohol ($C_{15}H_{30}O$), ein Kohlenwasserstoff vom Smp. 59°, Karnaubasäure ($C_{24}H_{48}O_2$), vermutlich ein Gemisch von $C_{26}H_{52}O_2$ + C-ärmere Säuren, Cerotinsäure ($C_{26}H_{52}O_2$), Myricinsäure ($C_{30}H_{60}O_2$), unbenannte Oxysäure ($C_{21}H_{42}O_3$). Die Alkohole und Kohlenwasserstoffe machen 54 bis 55 %, die Gesamtfettsäuren 41 bis 48 % der verseiften Wachssubstanz aus, ferner sind zirka 0,5 % Phytosterine beigemischt. (Vgl. Chibnall und Mitarbeiter, 1934.) Die Mittelwerte für die chemischen Kennzahlen des Karnaubawachses betragen für die Säurezahl 2 (sie schwanken zwischen 0,3 und 10), für die Verseifungszahl 80 (79 bis 88) und für die Esterzahl 78 (69 bis 87,7).

Einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt, im übrigen verweise ich auf Grün und Halden, Bd. II, S. 529.

Das zu Körnerüberzügen ausgeschiedene *Pinuswachs* hat wahrscheinlich wegen der geringen Möglichkeit der Ausbeutung keine technische Bedeutung erlangt und ist deshalb im Handel nicht erhältlich. Zur Extraktion des Wachses dienten die Nadeln von etwa fünfjährigen Pinus-silvestris-Bäumchen des Institutgartens. Die in kleine Stücke zerschnittenen Nadeln wurden während mehrerer Stunden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler mit Azeton extrahiert, die Lösung heiss abfiltriert und langsam abgekühlt. Frey-Wyssling (1935 a) verwendete für die Extraktion von Koniferenharz und Wachs 96 %igen Aethylalkohol. Der in kaltem Alkohol unlösliche Teil wird von ihm als « Wachs » bezeichnet. Da es für die Wachsextraktion keine einwandfreie und einfache Methode gibt, gelangten auf diese Weise neben den Wachsen auch Harze und eine grosse Menge Chlorophyll in Lösung. Bei bestimmter Temperatur begann das Wachs beim Abkühlen in weisse Flocken aus der grünen Lösung auszufallen. Etwa nach einer halben Stunde musste abfiltriert und mit kaltem Azeton nachgespült werden. Die Ausbeute ist nicht quantitativ, doch liess sich auf diese Weise ein reines chlorophyllfreies weisses Wachs erhalten. Wenn mit dem Abfiltrieren des aus der Azetonlösung ausgeflockten Wachses zu lange zuge-

wartet wurde, liess sich das Chlorophyll nicht mehr vollständig aus dem Wachs entfernen, auch nach nochmaliger Auflösung und Ausflockung war dies unmöglich. Dieses noch schwach chlorophyllhaltige Wachs konnte für unsere Untersuchungen nicht verwertet werden.

Der Chemismus der Koniferenwachse ist noch recht wenig aufgeklärt. Bougault und Bourdier (1908) haben im Wachsextrakt von Koniferennadeln zwei untereinander leicht veresterbare ω-Oxyfettsäuren nachweisen können. Es sind dies die Sabininsäure $CH_2(OH)$—$(CH_2)_{10}$—COOH als Derivat der Laurinsäure und die Juniperinsäure $CH_2(OH)$—$(CH_2)_{14}$—COOH als Abkömmling der Palmitinsäure. Bis jetzt sind sie unter den Naturprodukten nur in den Koniferenwachsen nachgewiesen worden. Diese Monooxyfettsäuren bilden untereinander komplizierte Estersäuren, sogenannte innere Ester, die von den erwähnten Autoren als Etholide bezeichnet werden; zu deutsch werden sie Estolide genannt. Ihnen kommen folgende Formeln zu :

Sabininsäureestolid: $C_{11}H_{22}(OH)COO - (C_{11}H_{22}COO)_n - C_{11}H_{22}COOH$,
Juniperinsäureestolid: $C_{15}H_{30}(OH)COO - (C_{15}H_{30}COO)_n - C_{15}H_{30}COOH$.

Ueber den Polymerisationsgrad dieser Ketten ist nichts bekannt, vielleicht könnte gerade mit der Strömungsmethode etwas über die Kettenlänge isolierter Estolide herausgefunden werden.

Als weiterer Vertreter für die Körnchenüberzüge wurde ein relativ leicht zugängliches *Rizinuswachs* verwendet. Ricinus communis kommt in zwei Abarten vor, von denen hauptsächlich die Stengel der einen Abart mit einem dichten, weissen, körnigen Wachsbelag bedeckt sind, währenddem auf den andern Pflanzen keine Spur von Wachs sichtbar ist. Rizinuswachs ist äusserst leicht und unbegrenzt in Aether löslich. Die Wachsernte wurde deshalb jeweils im Herbst nach vollendeter Ausscheidung so vorgenommen, dass mit äthergetränkten, fettfreien Wattebäuschen das Wachs von den Stengeln abgetupft wurde. Eine hierauf stattfindende kurzdauernde Extraktion der Watte im Soxhlet hat das Wachs quantitativ und fast rein in Aetherlösung gebracht. Der heissen Lösung wurde mehrere Male Tierkohle beigegeben, nachher kalt abfiltriert. Nach dem Verjagen des Aethers auf dem Wasserbad blieb in der Kristallisierschale ein weisses bis schwach gelbliches « Wachs » zurück. Dieser leicht ätherlösliche Rückstand soll als Rizinuswachs bezeichnet werden, obschon über den Chemismus keine Angaben vorliegen. Die Definition Wachs bezieht sich für unsere untersuchten Stoffe im allgemeinen mehr auf die physiologische Erscheinung und das Aussehen als auf die chemische Zusammensetzung.

Aus dem äusserst hohen Schmelzpunkt des Wachses (zwischen 125° und 145°) muss geschlossen werden, dass die Bausteine entweder sehr lange Ketten sind oder in Form von zyklischen Verbindungen und ver-

zweigten Ketten vorliegen. Die zweite Vermutung dürfte eher zutreffen, da sich auch beim Herstellen der Strichpräparate (s. S. 121) die Moleküle nur äusserst schwer und nicht immer in derselben Weise richten lassen. Wie in einem späteren Abschnitt noch gezeigt werden soll, liefert auch die Strömungsdoppelbrechung Anhaltspunkte für die zweite Annahme. An kurze Ketten, die sich ebenfalls schlecht richten lassen, ist kaum zu denken, da der Schmelzpunkt des Wachses zu hoch liegt. Der grosse Schmelzbereich deutet auf eine äusserst komplexe Natur dieses Körpers hin. Es besteht die Möglichkeit, dass dem Rizinuswachs Fett- und Ölbestandteile beigemengt sind, da aus anderen Pflanzenteilen (Samen) die bekannten Rizinusöle gewonnen werden. Da diese Produkte jedoch im Gegensatz zum gewonnenen, hochschmelzenden Wachs im allgemeinen Schmelzpunkte unter 20° besitzen, kann es sich höchstens um geringfügige und unbedeutende Beimengungen handeln.

Aus der Gruppe der Stäbchenüberzüge ist das *Schilfwachs* gewählt worden. Es wird unmittelbar unterhalb der Knoten ausgeschieden und bedeckt dort den Stengel als 4 bis 5 mm breiten, gut sichtbaren weissen Wachsring. Für die Extraktion mit siedendem CCl_4 sind diese wachsbedeckten Zonen aus den Schilfstengeln herausgeschnitten worden. Das Schilfwachs ist in Aether gar nicht, in kaltem CCl_4 nur zum Teil löslich. Die CCl_4-Lösung wurde mehrere Male mit Tierkohle versetzt und zum Sieden gebracht. Nach der Filtration und dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb aus dem Extrakt von über 3000 Knoten zirka 0,5 g reines Wachs zurück; das ergibt umgerechnet pro Wachsring unterhalb eines Knotens die geringe Menge von nur 0,16 mg.

Auch über den Chemismus dieses Wachses ist nichts bekannt. Aus Analogiegründen zu einem ebenfalls aus Knotenüberzügen extrahierten Zuckerrohrwachs, das nach Grün und Halden, Bd. II, S. 527, aus 60 % fettartigen Begleitsubstanzen und ungefähr 35 % Wachs zusammengesetzt ist, könnte vielleicht das Schilfwachs aus ähnlichen Bestandteilen aufgebaut sein. Die Stäbchen des Zuckerrohrwachses verhalten sich optisch genau gleich wie diejenigen des Schilfes.

Als Vergleichssubstanz diente ein im Handel erhältliches weiches gelbes *Bienenwachs*. Es hat schwachen honigartigen Geruch und fühlt sich ganz schwach klebrig an. In Chlorkohlenwasserstoffen geht es leicht in Lösung. Da das Bienenwachs nur zu Vergleichsmessungen diente, möchte ich nicht näher auf seine Beschreibung eintreten. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften finden sich in Grün und Halden, Bd. I, S. 572, und Bd. II, S. 546, zusammengestellt.

Für die konoskopische Untersuchung dienten ferner die zu den Krustenüberzügen gehörenden Wachsschüppchen der Blätter von *Crassula argentea* und *Opuntia Ficus indica*.

Tabelle 2.

Zusammenfassung der ermittelten physikalischen und optischen Eigenschaften der Hauptuntersuchungsobjekte (ohne die Resultate der Strömungsdoppelbrechung).

Objekt (Pflanze)	Smp. in °C	Ausstrich	Ausscheidungsform auf der Pflanze	Bemerkungen
Karnaubawachs (Copernicia cerifera)	84— 87	positiv	Krusten (isotrop)	aus Schmelze und Lösungen negative Sphärite; aus Toluol- und Tetralinlösung negative Nadeln
Karnaubawachs-schüppchen	82— 86	positiv	Schüppchen (isotrop)	positives Achsenkreuz
Pinuswachs (Pinus silvestris)	77— 79	stark positiv	Körnchen (isotrop)	aus Schmelze negative Sphärite
Rizinuswachs (Ricinus communis)	125—145	schwach negativ (positiv, isotrop)	Körnchen (isotrop)	beim Sublimieren verzweigte negative Nadeln; aus Aether- und m-Kresollösung negative Nadeln; aus Tetralinlösung negative Sphärite.
Phragmiteswachs (Phragmites communis)	73— 75	stark positiv	Stäbchen (negativ)	aus CCl_4-Lösung negative und positive Sphärite; aus Schmelze und Toluollösung negative Sphärite; aus m-Kresollösung negative Nadeln
Bienenwachs (Biene)	62— 67	negativ (positiv)	Plättchen (isotrop)	positives Achsenkreuz; aus Lösungen negative Nadeln und Sphärite
Crassulawachs (Crassula argentea)	70— 80	positiv	jung: Glasur (isotrop) alt: Schüppchen (isotrop)	positives Achsenkreuz
Opuntienwachs (Opuntia Ficus indica)	81— 89	positiv	Schüppchen (isotrop)	positives Achsenkreuz

II. Untersuchungsmethoden.

1. Konoskopische Untersuchung.

Diese Methode gelangt in der Mineralogie bei optisch anisotropen ein- und zweiachsigen Kristallen oder Kristallplatten zur Anwendung. Aus dem im konvergenten Lichte bei Betrachtung ohne Okular sich ergebenden Interferenzbild des Kristalles zwischen gekreuzten Polarisatoren kann auf die Lage und die Anzahl der optischen Achsen geschlossen werden (s. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, 1924, S. 417 ff., wo solche Interferenzbilder für optisch ein- und zweiachsige Kristalle für verschiedene Lagen angegeben sind). Da die Krustenüberzüge, speziell die Wachsschüppchen der Blätter verschiedener Pflanzen, Körper sind, die sich wie Kristalle verhalten, konnte diese Untersuchungsmethode auch bei diesen Kristalloiden zur Anwendung gelangen. Trotz all den kristallinen Eigenschaften, die solche Wachsplättchen besitzen, dürfen sie nicht als Wachskristalle bezeichnet werden, da von einem echten Kristall verlangt wird, dass er nicht nur anisotrop, sondern auch homogen sei, und das trifft für die kristallinen Bildungen der uneinheitlichen Pflanzenwachse nicht zu, obwohl ihre Bausteine regelmässig angeordnet sind.

Die von den Bienen ausgeschwitzten, am Unterleib haftenden Wachsschüppchen, ferner die Karnauba-Wachsschüppchen der Copernicia-cerifera-Pflanze, die Schüppchen der Blätter von Crassula argentea und diejenigen von Opuntia Ficus indica verhalten sich bei der konoskopischen Untersuchung alle gleich, ihre Ergebnisse können deshalb gesamthaft besprochen werden.

Ein Wachsschüppchen erscheint bei gewöhnlicher Betrachtung von oben zwischen gekreuzten Nicols isotrop. Bei konoskopischer Betrachtung (mit konvergentem Licht) erzeugt ein solches Plättchen im Polarisationsmikroskop ein schwarzes *Achsenkreuz,* wie es für optisch einachsige Kristalle bekannt ist. Beim Drehen des Mikroskoptisches bleibt das Bild unverändert.

Um zu prüfen, ob die Wachsschüppchen optisch positiv oder negative Kristalloide sind, wird ein Gipsblättchen von Rot 1. Ordnung in 45°-Stellung zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren eingeschoben.

In den negativen Quadranten findet mit $n\alpha'$ des Gipsblättchens Subtraktion statt; bei weissem Licht äussert sich dies unmittelbar neben dem Zentralpunkt durch das Auftreten der gelben Subtraktionsfarbe (s. Niggli, 1924, Fig. 434/I oben). Die ordentliche Welle pflanzt sich im Schüppchen rascher fort, das Plättchen ist optisch positiv. Für die Bienenwachsschüppchen findet auch Ambronn (1889) bei konoskopischer Betrachtung ein positiv einachsiges Interferenzbild. Definitions-

gemäss liegt bei optisch positiven einachsigen Kristallen $n\gamma$ in der c-Achsenrichtung, also parallel der optischen Achse, d. h. die Welle, die in der Richtung der c-Achse schwingt, pflanzt sich langsamer fort als eine Welle, die in irgendeiner anderen Richtung schwingt.

Es ist eine Erfahrungstatsache, dass stabförmige Moleküle, wie sie in den Wachsestern vorliegen, plättchenförmige Kristalle liefern (z. B. Paraffine, Laurinsäure u. a.; s. Frey-Wyssling, 1938, S. 232). Aus der konoskopischen Untersuchung der Wachsschüppchen ergibt sich also, dass in den zur optischen Kristallachse parallel liegenden Molekülen $n\gamma$ mit der Moleküllängsachse zusammenfällt. *Die Wachsmoleküle sind somit optisch positiv.*

2. Ausstrichpräparate.

Um die Optik der Wachsmoleküle noch auf andere Weise bestimmen zu können, benützen wir die leichte Deformierbarkeit des Wachses und versuchen die Moleküle durch Ausstreichen der Wachssubstanz auf einem Objektträger mechanisch zu richten. Dieses Strichpräparat legt man zwischen gekreuzte Nicol, und unter Zuhilfenahme eines Gipsblättchens von Rot 1. Ordnung ist es möglich, die Lage von $n\gamma$ der gerichteten Moleküle anzugeben (Frey-Wyssling, 1938, S. 232; Schmidt, 1938, S. 584). $n\gamma$ des zu untersuchenden Objektes verläuft parallel zu $n\gamma'$ des Gipsblättchens, wenn im Präparat blaue Additionsfarbe auftritt; $n\gamma$ des Objektes verläuft umgekehrt parallel zu $n\alpha'$ des Hilfsblättchens, wenn das Objekt gelbe Subtraktionsfarbe zeigt. Für die ausgerichteten Wachse sollte man nun erwarten können, dass ihr Strich in Parallelstellung zu $n\gamma'$ des Gipsblättchens blaue Additionsfarbe aufweist, die optische Molekülachse $n\gamma$ also parallel zur Strichachse verläuft. Die meisten Pflanzenwachse zeigen tatsächlich ein solches Verhalten (Fig. 1 a). Es gibt aber Fälle, da in der gleichen Lage des Striches die gelbe Subtraktionsfarbe entsteht. Die Deutung wäre in diesem Falle zunächst die, dass $n\gamma$ des Moleküls senkrecht zu der morphologischen Achse des Striches steht. Wir müssen bei der Ausstrichmethode mit der Möglichkeit rechnen, dass durch das mechanische Eingreifen nicht Moleküle, sondern Molekülaggregate, Micelle genannt, gerichtet werden, in denen die Moleküle rechtwinklig zur Micellachse stehen (Fig. 1 b). Da die Micelle beim Richten negative Eigendoppelbrechung geben, kommt den sie aufbauenden Molekülen ebenfalls positive Doppelbrechung zu.

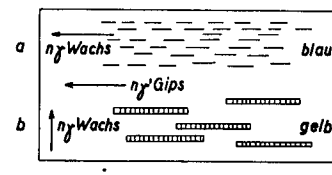


Fig. 1.
Ausstrichpräparat von Pflanzenwachs. *a* gerichtete positive Moleküle, *b* gerichtete negative Micelle.

Die in Tabelle 2 eingetragenen Resultate der Ausstrichuntersuchungen sollen hier kurz besprochen werden. Die meisten der verwendeten Wachse geben positive Strichdoppelbrechung; es ist anzunehmen, dass überall Moleküle mechanisch gerichtet worden sind. Eine erste Ausnahme macht das Bienenwachs, indem beim Richtprozess sowohl positive als auch, allerdings seltener, negative Linien entstehen. Nach Ambronn (1889) liefert Bienenwachs einen optisch negativen Ausstrich. Kommt allen Molekülen positive Eigendoppelbrechung zu, so müssen die negativen Striche auf gerichtete Micelle zurückgeführt werden. Diese Annahme ist auch auf sämtliche Paraffine (in der Tabelle nicht enthalten) zu übertragen, die ausnahmslos negative Ausstriche liefern. Tschachmachtschian (1932) findet für Paraffin (Krausse, 1925, für Bienenwachs) beim Auskristallisieren negative Nädelchen, die vielleicht auch beim Richtprozess eine gewisse Rolle spielen. Die zweite Ausnahme macht das Rizinuswachs, indem alle drei möglichen Fälle auftreten können: positiver, negativer und isotroper Ausstrich. Vielleicht ist beim Rizinuswachs die Subtraktionsfarbe nicht unbedingt auf gerichtete Micelle zurückzuführen, vielmehr könnten aus dem stark uneinheitlichen Wachs (Smp. 125 bis 145° !) einzelne Komponenten gesondert gerichtet werden, z. B. könnten dann die typischen Wachskettenmoleküle positive, die zyklischen Bestandteile isotrope und die verzweigten Ketten negative Strichdoppelbrechung geben. Alle Stricheffekte dieses Wachses sind sehr schwach im Vergleich zu denen anderer Wachse.

Wir kommen also zum Schlusse, dass mit Hilfe der Ausstrichmethode über den optischen Charakter der Wachsmoleküle nichts Bestimmtes ausgesagt werden kann, da nicht in allen Fällen mit Sicherheit die Moleküle gerichtet werden.

3. Strömungsmethode.

Da die Möglichkeit nicht bestand, alle festen Wachse plastisch so zu deformieren, dass die sie aufbauenden Moleküle eine bestimmte Lage einnehmen, so lag deshalb der Gedanke nahe, die Wachse in organischen Lösungsmitteln aufzulösen, um mit dem Strömungsverfahren durch Rotation ganz sicher die in der Lösung frei beweglichen Wachsmoleküle im Apparatenspalt richten zu können. Dieser Strömungsapparat, der zum ersten Male von Kundt (1881) verwendet worden ist, gestattet uns, mit der mechanisch erzwungenen Doppelbrechung nicht nur den optischen Charakter, sondern auch die Grösse der Doppelbrechung und die Länge der gerichteten Moleküle zu bestimmen. Das Ziel der Strömungsdoppelbrechungsmessung besteht in der Festlegung der Auslöschrichtung der im Apparatenspalt bewegten Flüssigkeitsteilchen und der Berechnung des Gangunterschiedes, der durch die gerichteten Moleküle erzeugt wird. Der *Gangunterschied* ist das Mass für die Stärke der

durch die Strömung erzeugten Doppelbrechung. Der *Auslöschwinkel* gibt über die Länge der untersuchten Moleküle (resp. Molekülaggregate) Auskunft, indem sich kurze Moleküle unter 45°, lange Moleküle annähernd parallel zur Spaltachse einstellen (Signer und Gross, 1933). Da man die Auslöschrichtung von $n\gamma$ auf den Radius des rotierenden Zylinders bezieht, ergeben sich Auslöschwinkel von 45° bis 90° für optisch positive Moleküle und Winkel von 135° bis 180° für optisch negative Moleküle.

Auch die Messungen im Strömungsapparat sind nicht so ausgefallen, wie wir es erwartet haben. Für die Pflanzenwachse haben sich verschiedene Schwierigkeiten, namentlich in bezug auf ihre Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten ergeben, die wir nicht ohne weiteres voraussehen konnten. Die Bestimmung der Optik mit diesem Prinzip musste teilweise auf Umwegen geschehen, und es gelangten mehr Messreihen zur Durchführung als ursprünglich beabsichtigt waren. Die Resultate sollen erst im Anschluss an das Kapitel über die Versuchstechnik des Strömungsverfahrens ausführlich diskutiert werden.

III. Versuchstechnik des Strömungsverfahrens.

1. Apparatur.

Für unsere Strömungsuntersuchungen diente eine vom Pflanzenphysiologischen Institut der E. T. H. angeschaffte, nach den Angaben von Signer hergestellte Apparatur.[1] Die Versuchsanordnung ist im Prinzip dieselbe, wie sie von Kundt (1881), Vorländer und Walter (1925), Signer (1930), Signer und Gross (1933), Opderbeck (1938), Guggisberg (1940) und anderen verwendet und beschrieben worden ist. Eine ausführliche Arbeit über die Methodik der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung, auf die ich ebenfalls noch hinweisen möchte, ist von Boehm (1939) erschienen. Ich werde mich in meinen Ausführungen deshalb nur auf die Abänderungen und Neukonstruktionen sowie auf einige in den zitierten Arbeiten nicht erwähnte messtechnische Angaben beschränken (s. auch Frey-Wyssling und Weber, 1941).

Als Material für den Rotationsapparat wurde wegen der relativ leichten Bearbeitung auf der Drehbank Messing verwendet. Um die mit den Lösungsflüssigkeiten in Berührung kommenden Spaltwände vor Angriffen zu schützen, wurde das mit ausreichender Genauigkeit bearbeitete Messing mit einem dünnen Goldbelag überzogen. Die Aussen-

[1] Herrn Prof. Dr. R. Signer, organisch-chemisches Institut der Universität Bern, bin ich für die Einführung in die Messmethodik der Strömungsdoppelbrechung, insbesondere aber auch für diese Angaben über die Apparatur sowie für zahlreiche wertvolle Ratschläge sehr zu Dank verpflichtet. Die Apparatur wurde von der mechanischen Werkstätte Haller in Bern angefertigt.

seite wurde nach einem Metallaufspritzverfahren mit einem Oberflächenschutz versehen und gegen Einwirkungen unempfindlich gemacht.

Die von Signer und Gross (1933, Fig. 2) verwendete Apparatur hat in der Führung des Innenzylinders eine Verbesserung erhalten. Während dort der Rotor auf der Achse in einem Lager der unteren Wand des Aussenzylinders ruht, wird die Rotorachse unseres Apparates in einem in der Taucherglocke eingebauten Kugellager geführt (Fig. 2). Ein gleiches Kugellager befindet sich ebenfalls so im Abschlussdeckel eingebaut, dass es mit der in den Apparat eingefüllten Flüssigkeit nicht in Berührung kommt. Diese neue Lagerkonstruktion gibt dem rotierenden Innenzylinder eine äusserst präzise Führung. Dank dieser Eigenschaft konnte die Spaltbreite gegenüber derjenigen früherer Apparate nochmals wesentlich herabgesetzt werden. Durch Kleinerdimensionierung dieses Zylinderzwischenraumes ergibt sich nach Taylor (1923) die Möglichkeit, die Umdrehungszahl des Innenzylinders zu erhöhen, ehe die unerwünschte Turbulenz auftritt.

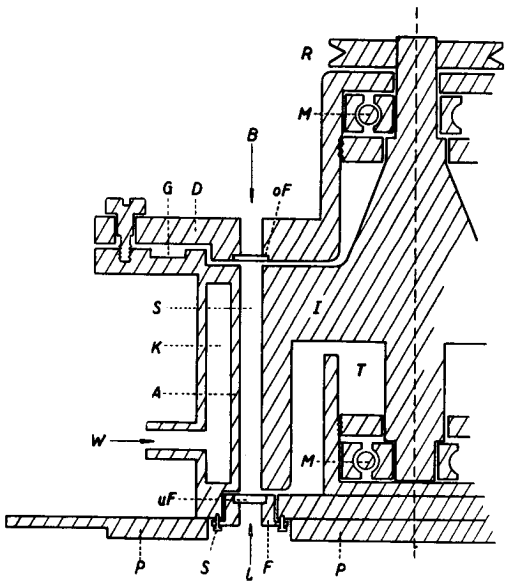


Fig. 2.
Strömungsapparat (schematisiert): A = Aussenzylinder; I = Innenzylinder (Rotor); D = Deckel; P = Aufsatzplatte für den Mikroskoptisch; S = Spalt; B = Beobachtungsrichtung; L = Richtung des einfallenden polarisierten Lichtes; oF = oberes Fenster; uF = unteres Fenster; F = Fensterfassung (zwischen Fensterfassung und Aussenzylinder befindet sich eine Gummidichtung); S = Schräubchen zum Festhalten der unteren Fensterfassung F; K = Kühlmantel; W = Eintrittsstelle für Kühlwasser; R = Antriebsrad; M = Kugellager; T = Taucherglocke (mit Luft gefüllt); G = Gummiabdichtung.

Eine Verbesserung haben ebenfalls die Beobachtungsfenster, namentlich das untere, erfahren. Ein in eine Metallfassung eingekittetes isotropes Deckgläschen wird von unten her bequem in den Boden des Aussenzylinders so eingeschoben und mit Schräubchen festgehalten, dass die Oberseite des Fensters mit dem Boden des äusseren Hohlzylinders plan ist und das Fenster jederzeit leicht ausgewechselt werden kann. Beim Festschrauben muss darauf geachtet werden, dass die im Glas entstehende unvermeidliche Spannungsdoppelbrechung möglichst gering

wird (Frey-Wyssling und Weber, 1941). Das untere sowie das obere im Deckel eingelassene Fenster wurde mit einem säurefesten Kitt, wie er für Refraktometerkittung zur Anwendung gelangt, spannungsfrei eingekittet. Eine Gummidichtung befindet sich zwischen der Metallfassung des Bodenfensters und dem Apparat, ebenfalls zwischen Apparat und aufgeschraubtem Deckel.

Die Abmessungen für den in Fig. 2 teilweise schematisch dargestellten Messapparat sind folgende:

r_i = Radius des Innenzylinders = 2,485 cm
r_a = Radius des Aussenzylinders = 2,501 cm } 0,016 cm Spaltbreite

h_i = Höhe des Innenzylinders = 4,55 cm
h_a = Höhe des Aussenzylinders = 4,74 cm } 4,645 cm mittlere Höhe

Die Spaltbreite wurde bei zusammengesetzter Apparatur und rotierendem Innenzylinder ausserdem okularmikrometrisch bestimmt und hat einen Mittelwert von 0,0164 cm ergeben (die Werte schwanken zwischen 0,0150 cm und 0,0177 cm). Der für die Apparatur unabhängige Gradient G kann nun mit nachstehender Formel berechnet werden:

$$G = \frac{2\pi \cdot u \cdot r_i}{r_a - r_i} = \frac{2\pi \cdot 2{,}485}{0{,}0164} \cdot u = 952{,}06 \cdot u,$$

wobei u = Umdrehungszahl des Rotors pro Sekunde ist (G in Sek.$^{-1}$).

Der Innenzylinder der auf dem Drehtisch eines Leitz-Polarisationsmikroskopes für Erzmikroskopie mit versenkbarem Objekttisch aufgeschraubten Strömungstrommel wird mit einer Riementransmission mit Spannvorrichtung in Bewegung gesetzt. Die Optik des Polarisationsmikroskopes entspricht genau der von Guggisberg (1940) für die Apparatur von Bern beschriebenen. Die verwendete Lichtquelle ist ebenfalls eine Na-Dampflampe (Wellenlänge 589 mμ). Das Kühl- respektive Heizwasser für den Wassermantel wird in einem dazu geeigneten vorgeschalteten Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Flüssigkeitsinhalt für die Messlösung beträgt bei unserem Apparat zirka 7 cm^3.

Ueber die Grösse der Messfehler für $n_\gamma - n_\alpha$ und den Auslöschwinkel φ sowie über die Temperaturkonstanz der Untersuchungsflüssigkeit verweise ich auf die betreffenden Stellen der am Anfang des Kapitels erwähnten Literatur. Hier sei noch beigefügt, dass die Vergoldung der Spaltwände der Apparatur in dem Sinne unangenehm wirkt, als durch die Reflexion des Lichtes an den Wänden eine ziemlich grosse Apparatendoppelbrechung entsteht. Sie macht sich besonders bei Tischstellungen um 0° herum störend bemerkbar (Auslöschung des Apparatenspaltes in der Gegend von 40°, je nach Temperatur und Brechungsindex der Lösung), indem die Kompensation mit dem Halbschattenkeil durch die Aufhellung des Gesichtsfeldes zufolge Depolarisation und entstehende Interferenzstreifen erschwert wird (Boehm, 1939, S. 3991).

2. Messmethodik.

Wenn für eine zu untersuchende Lösung bei einem bestimmten Gradienten der zur Kompensation des Gesichtsfeldes (Apparatespalt) notwendige Drehwinkel α in Funktion der Winkelablesung am Drehtisch aufgetragen wird, so entsteht eine Sinuskurve (vgl. Fig. 6). Für die Bestimmung der Doppelbrechung und des Auslöschwinkels müssen die Maximalamplitude und der Schnittpunkt der Sinuskurve mit der Abszissenachse bekannt sein (z. B. α_w und β'_w in Fig. 29). Aus der Maximalamplitude wird die Doppelbrechung nach folgender Formel berechnet:

$$n_\gamma - n_\alpha = \frac{\lambda}{180 \cdot d} \cdot \alpha = \frac{589 \cdot \alpha}{180 \cdot 46{,}45 \cdot 10^6} = \alpha \cdot 0{,}0705 \cdot 10^{-6},$$

wobei λ = Wellenlänge der verwendeten Na-Lichtquelle in mμ, d = Schichtdicke des Objektes in mμ (entspricht der mittleren Höhe des Aussen- und Innenzylinders des Apparates) und α = Drehwinkel am Sénarmont-Kompensator in Graden bedeuten (Ambronn und Frey, 1926, S. 63; Schmidt, 1938, S. 526). ~~$n_\gamma - n_\alpha$ wird in mμ angegeben~~.

Der Schnittpunkt der Sinuskurve mit der Abszissenachse gibt die Tischstellung an, bei der die gerichteten Moleküle mit der Schwingungsrichtung des Analysators zusammenfallen. Aus ihrem Wert kann der Auslöschwinkel φ, bezogen auf den Apparatenradius, angegeben werden, sobald die Lage der Spaltachse in bezug auf die Gradeinteilung am Drehtisch und somit auf die Schwingungsrichtung der Polarisatoren festgelegt ist.

Die für die Strömungsuntersuchung hergestellten Lösungen sind alle volumprozentig, d. h. ein Messkölbchen mit einer bestimmten Anzahl g Substanz wurde mit dem Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt.

Für die Viskositätsmessungen dienten drei verschiedene Ostwald-Viskosimeter. Ihre Dimensionierungen sind nach Schulz (1937) so gewählt worden, dass für die betreffenden Lösungen das Verhältnis von Ausströmungsvolumen zur Durchflusszeit $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ beträgt. Um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben, sind die Viskositäten der Wachslösungen in dieser Arbeit mit $\eta_t = t_1 \cdot \varrho$ angegeben, wobei t_1 die Durchflusszeit der Lösungen im Viskosimeter I und ϱ die Dichte des Lösungsmittels bei der betreffenden Untersuchungstemperatur bedeuten. Für Wasser bei 20° (t_1 = 116,8 Sek.; ϱ = 0,998) beträgt η_t = 116,57. Da die Dichte nicht von allen Wachsen bekannt ist und ihre Grösse oft sehr beträchtlich schwanken kann, sind keine absoluten oder spezifischen Viskositäten für die Lösungen berechnet worden.

3. Eichung der Apparatur.

Zunächst musste der Gradient G für mehrere durch den Synchron-Motor und eine Uebersetzungsanlage gegebenen Umdrehungszahlen be-

stimmt werden. Für unsere strömungsoptischen Bestimmungen sind Gradienten von 1000 bis 35 000 zur Anwendung gekommen.

Mit einem geeigneten Verfahren musste nun die Spaltrichtung, respektive die Richtung des Apparatenradius des auf dem Mikroskop aufgeschraubten Apparates mit Hilfe der Gradeinteilung des Mikroskopdrehtisches in Beziehung zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren gebracht werden. Das geschah nach Signer in der Weise, dass eine Lösung, am besten schon mit bekanntem Auslöschwinkel, bei gleichem Gradienten einer Links- und Rechtsrotation des Innenzylinders ausgesetzt wurde. Die Spaltrichtung, bezogen auf ein Nicol (in unserem Fall den Analysator), ergab sich dann als die Winkelhalbierende zwischen den Ablesungen der Auslöschstellung bei Links- und bei Rechtsrotation. Ein konkretes Beispiel ist für eine 0,02%ige Polystyrollösung [1] in Cyclohexanon für den Gradienten 10 400 in Fig. 3 dargestellt. (Die Methodik der Ermittlung der Auslöschrichtung folgt später.)

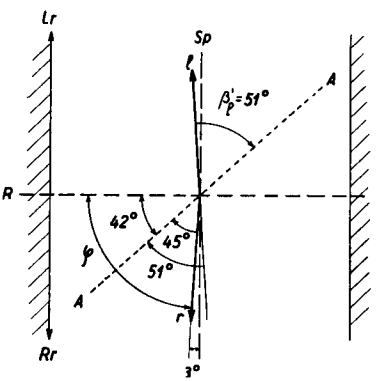


Fig. 3.
Festlegen der Spaltrichtung des Apparates in bezug zu den gekreuzten Nicols mit Hilfe des Winkels β' bei Links- und Rechtsrotation. A—A = Schwingungsrichtung des Analysators; Sp = Spaltachse; R = Apparatenradius; Lr = Linksrotation; Rr = Rechtsrotation; l = Lage der Moleküle bei Links-, r bei Rechtsrotation. Alle Auslöschwinkel β' beziehen sich auf die Schwingungsrichtung des Analysators, φ auf den Apparatenradius.

Aus der 0°-Stellung des Drehtisches, bei der die Spaltachse Sp in Fig. 3 von oben nach unten verläuft, musste der Apparat auf dem Drehtisch und somit der Spalt bei Rechtsrotation um 45° nach rechts gedreht werden, um Auslöschstellung für die gerichteten Polystyrolmoleküle (r), die schon bei kleinen Gradienten fast maximal gerichtet werden, zu erhalten. Bei Linksrotation betrug dieser Winkel $\beta'_l = 51°$. Die Winkelhalbierende ihrer Winkeldifferenz ergibt somit die Richtung der Spaltachse. Will man also die Spaltgerade Sp in die Schwingungsrichtung des Analysators bringen, so muss der Tisch um 48° gedreht werden. Der Winkel zwischen dem Apparatenradius R und dem Analysator beträgt somit bei 0°-Stellung des Drehtisches 42°. Da die Auslöschwinkel φ der geströmten Substanz nach Signer (1936) auf den Apparatenradius

[1] Das Polystyrol ist mir in verdankenswerter Weise von Herrn Prof. Signer in Bern zur Verfügung gestellt worden.

und nicht auf die Schwingungsrichtungen der Polarisatoren bezogen werden, so berechnet man φ für unsere Apparatur nach den Formeln:

$$\varphi = \beta' + 42^\circ \text{ für optisch positive Moleküle,}$$
$$\varphi = \beta' + 132^\circ \text{ für optisch negative Moleküle,}$$

wobei für positive und negative Moleküle β' zwischen 3° und 48° liegen soll. Aus der Eichung des Apparates folgt nun, dass Moleküle mit maximal möglicher Richtung im Spalt bei der Tischstellung 48° auslöschen.

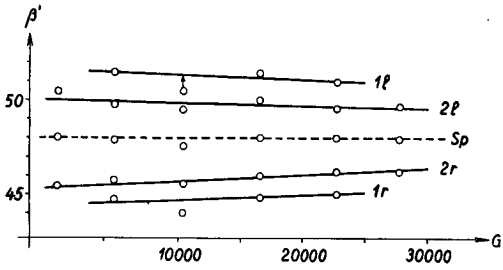


Fig. 4.
Auslöschwinkel β' von Wachslösungen bei Links- und Rechtsrotation. 1 l = Auslöschwinkel bei Links-, 1 r bei Rechtsrotation einer 5%igen Karnaubawachslösung in CCl_4 bei 35° und $\eta_t = 126{,}6$. 2 l und 2 r sind die entsprechenden Winkel einer 5%igen Pinuswachslösung in CCl_4 bei 27° und $\eta_t = 175{,}6$. Sp = Spaltachse.

Diese Apparateneichung muss nicht nur für einen Gradienten, sondern bei allen Gefällswerten stimmen. In Fig. 4 sind die Auslöschwinkel für zwei Wachslösungen für Links- und Rechtsrotation in Abhängigkeit des Gradienten aufgetragen. Aus der Darstellung ergibt sich, dass die Lage der auf optischem Weg ermittelten Spaltachse bei allen Gefällswerten dieselbe ist, d. h. sie schliesst mit dem Analysator einen Winkel von 48° ein (Mittelwert).

Fig. 5.
Auslöschwinkel β' einer 5%igen Pinuswachslösung bei 26° und $\eta_t = 174{,}8$. l = Werte bei Links-, r bei Rechtsrotation. Sp = Winkel zwischen der Spaltgeraden und der Schwingungsrichtung des Analysators.

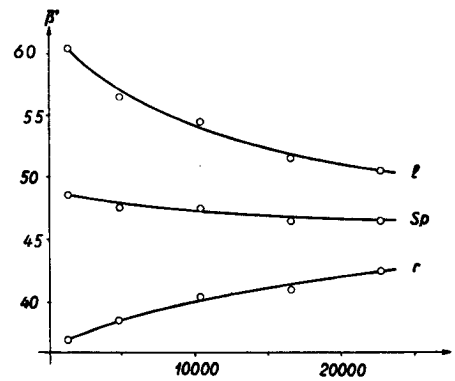


Fig. 5 zeigt, dass auch Abweichungen von diesem 48°-Mittelwert möglich sind. Die Auslöschwinkel β' sind für eine 5%ige Pinuswachslösung in CCl_4 aufgenommen. Das Absinken der Mittelwerte ist wahrscheinlich bei dieser Lösung zur Hauptsache darauf zurückzuführen, dass während der Messung Micellbildung stattgefunden hat (vgl. Ab-

schnitt S. 134). Zuerst sind nämlich alle Winkel β' bei Rechtsrotation bestimmt worden, begonnen bei Gradient 1300. Bis zur Messung bei Linksrotation haben sich Micelle gebildet, die dann im Vergleich zur Rechtsrotation zu stark gerichtet worden sind, da sie inzwischen an Länge zugenommen haben, d. h. der Winkel β' (vgl. Fig. 3) ist bei Linksrotation zu klein ausgefallen, der Winkel zwischen Spaltachse und Analysator nähert sich somit einem etwas über 45° liegenden Wert.

Zur Festlegung der Spaltachse muss daher Links- und Rechtsrotation für denselben Gradienten hintereinander erfolgen.

4. Bestimmung der optischen Grössen für optisch positive und optisch negative Moleküle.

Es soll nun der Verlauf der Sinuskurven in Funktion des Tischwinkels für optisch positive und optisch negative kurze und lange Moleküle festgestellt werden.

Optisch positive Moleküle. Ihre wahren Auslöschwinkel φ liegen zwischen 45° und 90°, stets bezogen auf den Apparatenradius, das gibt somit für Rechtsrotation für die Winkel β' (Schnittpunkte der Sinuskurve mit der Abszissenachse) nach Fig. 3 Werte, die zwischen 3° und 48° liegen. Messungen haben ergeben, dass der zur Kompensation notwendige Drehwinkel α bei positiven Molekülen bei der Tischstellung 0° stets positive Werte ergibt. Sämtliche Sinuskurven für positive Moleküle aller Längen liegen also zwischen den zwei in Fig. 6 eingezeichneten ausgezogenen Sinuskurven.

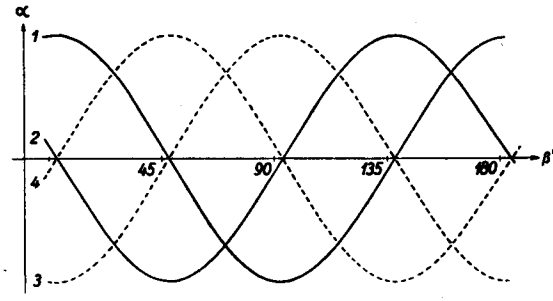


Fig. 6.
Kompensatorwinkel α in Funktion der Drehtischwinkel. 1 = Sinuskurve für lange, 2 für kurze optisch positive Moleküle; 3 für lange, 4 für kurze optisch negative Moleküle.

Optisch negative Moleküle. Für negative Moleküle ergeben sich Sinuskurven, die zu den entsprechenden positiven um 90° ($= \pi/2$) verschoben sind. Den Winkeln β' zwischen 3° und 48° für positive Substanzen entsprechen deshalb die Winkel zwischen 93° und 138°. Werden also die einander entsprechenden Winkel β', d. h. immer die Schnittpunkte des absteigenden Kurventeiles mit der Abszissenachse für die Auswertung gewählt, so lässt sich φ einheitlich nach der Formel

$$\varphi = \beta' + 42^\circ$$

berechnen. Da jedoch aus praktischen Gründen stets die Schnittpunkte zwischen 3° und 48° gemessen und ausgewertet werden, ergeben sich für die Berechnung von φ die Formeln auf Seite 128.

Wenn man nun den Verlauf der Sinuskurve für den Tischbereich von 3° bis 48° genau kennt, so können daraus sowohl der Charakter als auch die Stärke der Strömungsdoppelbrechung und der Auslöschwinkel φ angegeben werden.

IV. Messergebnisse der Strömungsdoppelbrechung.

1. Karnaubawachs.

a) Konzentrations- und Temperatur-Reihen in CCl_4.

Als erste Substanz wurde das käufliche Karnaubawachs verwendet. Eingehende Versuche über die Löslichkeit dieses Handelswachses haben ergeben, dass sich Tetrachlorkohlenstoff neben Chloroform und Tetrachloräthan weitaus am besten zur Lösung eignet. Massgebend für die Untersuchungen war, ein Lösungsmittel mit keiner oder möglichst geringer eigener Strömungsdoppelbrechung und mit genügend grosser Viskosität zu finden. Nach dem Chemismus der Pflanzenwachse war zu erwarten, dass die kurzen Moleküle im Strömungsfelde schlecht gerichtet werden. Um dennoch messbare Effekte zu erhalten, musste neben den verlangten Eigenschaften des Lösungsmittels die Möglichkeit bestehen, hochkonzentrierte Lösungen bei mässiger Temperatur herstellen zu können. Diese Anforderungen können nur mangelhaft befriedigt werden, da selbst in CCl_4 bei Zimmertemperatur nur 1%ige Lösungen hergestellt werden können, die nach einiger Zeit auszuflocken beginnen.

Um sich zunächst über den Charakter und die Grösse der Strömungsdoppelbrechung sowie über den Auslöschwinkel φ zu orientieren, wurden verschieden konzentrierte Lösungen bei der gleichen Temperatur geströmt. Bei 40° C war auch die 10%ige Lösung noch erheblich über dem Kristallisationspunkt. In Fig. 7 kommen die Untersuchungsergebnisse einer 10-, 5- und 1%igen Lösung zur Darstellung. Daraus geht deutlich hervor, dass mit zunehmender Konzentration der Lösungen die Doppelbrechung zunimmt. Durch eine Konzentrationszunahme wird aber auch ein Viskositätsanstieg bewirkt, der nach Signer (1930) ebenfalls eine Steigerung der Doppelbrechung zur Folge hat, da sich die einzelnen Teilchen in der Lösung besser richten lassen. Die Zunahme von $n_\gamma - n_\alpha$ muss daher beiden Veränderungen zugeschrieben werden. Die Kurven verlaufen normal. Auffallend ist dabei, dass schon 1%ige Karnaubawachslösungen im Vergleich mit den Messungen von Meyer (1938) an dem einheitlichen Suberinwachs Friedelin erstaunlich starke Strömungsdoppelbrechung liefern. Die Kurven sind auch keine vom Nullpunkt ausgehende Geraden, wie es für kurze Moleküle zu erwarten wäre. Die Doppelbrechung nimmt mit dem Gradienten nicht linear zu.

Eine weitere Merkwürdigkeit ergibt sich bei der Auswertung der Resultate für die Auslöschwinkel. Diese ergeben optisch negative Teilchen, denn n_γ der geströmten Substanz schliesst mit dem Apparaten-

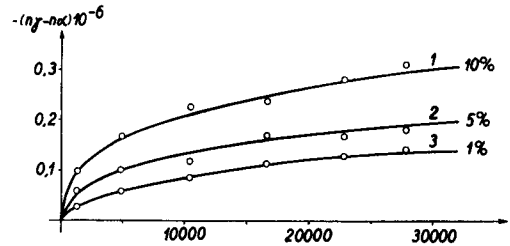


Fig. 7.
$n_\gamma - n_\alpha$ von verschieden konzentrierten Karnaubawachslösungen in CCl_4 bei 40°.
η_t 10 % = 258; η_t 5 % = 177,4; η_t 1 % = 86.

radius einen Winkel zwischen 135° und 180° ein. Fig. 8 zeigt die Auslöschwinkel φ in Funktion des Gradienten aufgetragen. Sie verlaufen analog zu den Doppelbrechungskurven und zeigen, dass schon bei kleinen Gradienten die gelösten Wachse das Maximum ihrer Richtung erreichen. In 10 %igen Lösungen wird bei hohen Gradienten das überhaupt mögliche Richtungsmaximum von 180° (bei optisch negativen Substanzen) fast erlangt. Diese Kurven sind für polydisperse Systeme charakteristisch. Boehm (1935) erhält für das Stromaeiweiss der Erythrozyten ebenfalls Doppelbrechungskurven, die einem scheinbaren konstanten Wert zustreben. Er spricht die Vermutung aus, dass eine Sättigung der Doppelbrechung durch restlose Ausrichtung der Micelle in Wirklichkeit nicht vorliege, vielmehr die zunehmende Ausrichtung durch die gleichfalls anwachsende Turbulenz gestört sei. Bei hochviskosen Lösungen erklärt sich Opderbeck (1937) ein Absinken der Stärke der Doppelbrechung bei grossen Tourenzahlen durch Erwärmen

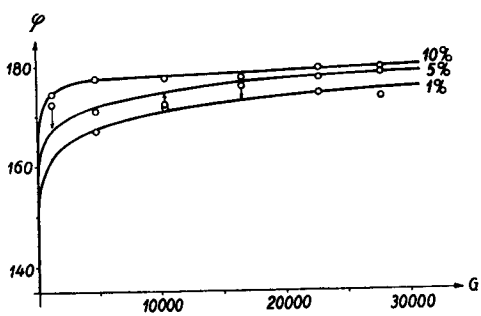


Fig. 8.
Auslöschwinkel φ von verschieden konzentrierten Karnaubawachslösungen in CCl_4 bei 40°. Legende wie bei Fig. 7.

der Lösung. (Vgl. Signer, 1930.) Aus dem Kurvenverlauf ist zu schliessen, dass die Wachse in Form von grossen, im Apparatenspalt leicht und rasch richtbaren optisch negativen Teilchen gelöst sind. Es soll nun versucht werden, durch ergänzende Untersuchungen die Form und den Aufbau dieser Partikel weiter aufzuklären.

Um die Abhängigkeit der Ausrichtung und Doppelbrechung der Wachsmoleküle von der Viskosität zu studieren, wurden 1%ige Lösungen in CCl_4 bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

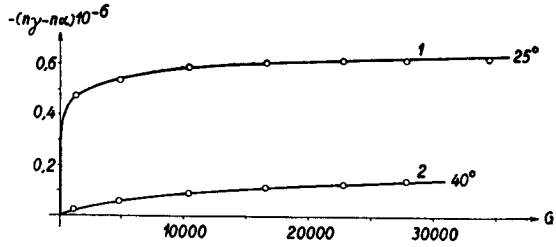
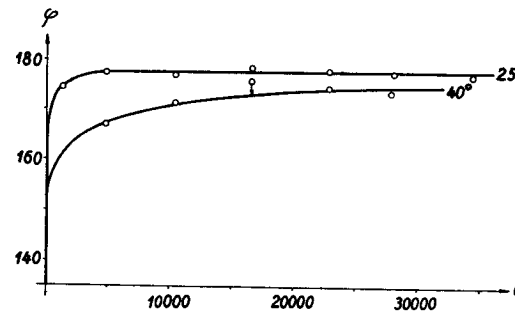


Fig. 9.
$n\gamma$—$n\alpha$ einer 1%igen Karnaubawachslösung in CCl_4 bei verschiedenen Temperaturen. η_t 25° = 112,8; η_t 40° = 94,2.

Bei 25° ist eine solche Lösung noch klar und zeigt makroskopisch keine Spur von Trübung. Wie zu erwarten war, hat der durch Temperaturerniedrigung erwirkte Viskositätsanstieg bei gleicher Konzentration eine Zunahme der Doppelbrechung ergeben. Bei einem Vergleich von Kurve 1 der Fig. 9 mit Kurve 1 der Fig. 7 sehen wir, dass beim Gradienten 30 000 der Doppelbrechungswert der 1%igen Lösung mit der Viskosität $\eta_t = 112{,}8$ doppelt so gross ist wie derjenige der 10%igen Lösung, trotzdem ihre Viskosität viel grösser ist, nämlich $\eta_t = 258$. Schon diese Tatsache führt zu der Annahme, dass das Karnaubawachs in CCl_4 trotz relativ guter Löslichkeit *nicht molekular* gelöst sein kann. Eine Erklärung kann nur mit der Annahme gegeben werden, dass sich die Wachsmoleküle zu Molekülaggregaten oder zu Micellen zusammengeschlossen haben. Diese Wachslösungen sollen *micellare Lösungen* genannt werden.[1] 1% Wachs vermag demnach in CCl_4 bei 25° C mehr oder grössere Micelle zu bilden als 10% bei 40° C.

Fig. 10.
Auslöschwinkel φ einer 1%igen Karnaubawachslösung in CCl_4 bei verschiedenen Temperaturen. Legende wie bei Fig. 9.



Hiermit ist die Tatsache nachgewiesen worden, dass Temperaturerhöhung eine weitgehende Aufspaltung der Micelle verursacht.

[1] Kolloide Lösungen sind schon verschiedentlich untersucht worden. Es seien hier nur erwähnt: Freundlich und Mitarbeiter (1924); Zocher (1921); Boehm (1935, 1940); Weber (1934); Nitschmann (1938); Vorländer und Kirchner (1930).

Die negative gemessene Strömungsdoppelbrechung bei 40° ist noch mit einem allerdings geringen Fehler behaftet, der darauf zurückzuführen ist, dass der bei dieser Temperatur molekular gelöste Anteil beim Richten positive Strömungsdoppelbrechung liefert, die sich jedoch in grösserem Masse auf den Auslöschwinkel als auf den Gangunterschied der negativen Substanz auswirkt (vgl. Fig. 29).

Dass bei der 1%igen Lösung bei 25° grosse Teilchen gerichtet werden, geht ferner deutlich aus dem Auslöschwinkel hervor (Fig. 10). Bei kleinen Tourenzahlen des Rotors tritt schon fast maximale Ausrichtung ein. Der Auslöschwinkel bleibt jedoch auch bei hohen Gradienten unter demjenigen der 10%igen Lösung von Fig. 8 wegen ihrer geringeren Viskosität. Die entsprechenden Auslöschwinkel bei 40° liegen beträchtlich tiefer, bedingt durch Viskositätserniedrigung und Micellaufspaltung (Verkleinerung). Aehnliche Auslöschwinkel sind z. B. von Boehm und Signer (1931) festgestellt worden. Ein negatives Polystyrol vom Molekulargewicht 500 000 liefert Auslöschwinkel gegen 80° (nach unserer Def. 170°); 90° (resp. 180°) beträgt er bei einem untersuchten Ovoglobulin (höchstpolymeres Polystyrol ?). Die Länge einer solchen Polystyrolkette würde demnach mehrere tausend Å betragen. Signer und Sadron (1936) geben für ein 0,05 grundmolares Polystyrol in Tetralin Auslöschwinkel gegen 170° an (vgl. Signer, 1936, S. 304). An negativ doppelbrechenden Micellen des Stromaproteins von roten Blutkörperchen hat Boehm (1935) Auslöschwinkel von 90° (nach unserer Def. 180°) gefunden. Freundlich und Mitarbeiter (1924), S. 190, stellen an gealterten nadelförmigen Teilchen des V_2O_5-Sols ebenfalls maximale Auslöschwinkel (Kreuzwinkel von 90°) fest. Nach Zocher (1921) ergeben Seifensolen mit äusserst langen Fäden Einstellwinkel von 90° (resp. 180°). Von den Pflanzenwachsen ist bekannt, dass die längsten Moleküle kürzer als 100 Å sind. Diese Tatsache kann mit den Resultaten aus den Strömungsversuchen nur mit der Annahme, die Moleküle seien zu langen Molekülbündeln aggregiert, in Einklang gebracht werden. Es gibt nun zwei Möglichkeiten der Aggregation :

1. Die Moleküle sind optisch negativ und parallel zur Längsachse der Micelle angeordnet (Fig. 20).
2. Die Moleküle stehen rechtwinklig zur Molekül-Längsachse und sind optisch positiv (Fig. 12).

Es galt nun die Existenz der micellaren Wachslösungen mit Hilfe weiterer Versuche zu beweisen und die Anordnung der Moleküle festzustellen. Plättchen stellen sich nach Ambronn und Frey (1926), S. 168, im Zylinderapparat bei steigendem Gefälle so ein, dass ihre optischen Achsen in radialer Richtung des Zylinders verlaufen. (Vgl. Boehm, 1939, S. 3984.)

b) Micellbildung während der Rotation.

Die Doppelbrechung der zu untersuchenden Lösungen wird aus dem Gangunterschied berechnet, den das in zwei Schwingungsrichtungen zerlegte Na-Licht beim Austritt aus dem Apparatenspalt aufweist. Die wahre Grösse kann nur dann bestimmt werden, wenn n_γ des Objektes mit den gekreuzten Nicols einen Winkel von 45° einschliesst. In diesem Falle erreicht der zur Kompensation notwendige Drehwinkel α des Sénarmont-Kompensators das Maximum ($= \alpha_{max}$; s. Ambronn und Frey, 1926). Der Winkel α wird null, wenn n_γ des Objektes mit der Schwingungsrichtung eines Polarisators zusammenfällt. Zwischenstellungen ergeben α-Werte, die auf einer Sinuskurve mit der Amplitude α_{max} liegen. Dies gilt nur bei kleinen Gangunterschieden (Frey-Wyssling und Weber, 1941).

Um sich bei einer unbekannten Lösung, die geströmt werden soll, zunächst kurz zu orientieren, wird im allgemeinen bei Beginn der Messung die Sinuskurve in einem Tischbereich von mindestens 90° einmal durchgemessen, obwohl für die Bestimmung des Auslöschwinkels und der Doppelbrechung nur der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszissenachse und die Maximalamplitude notwendig sind.

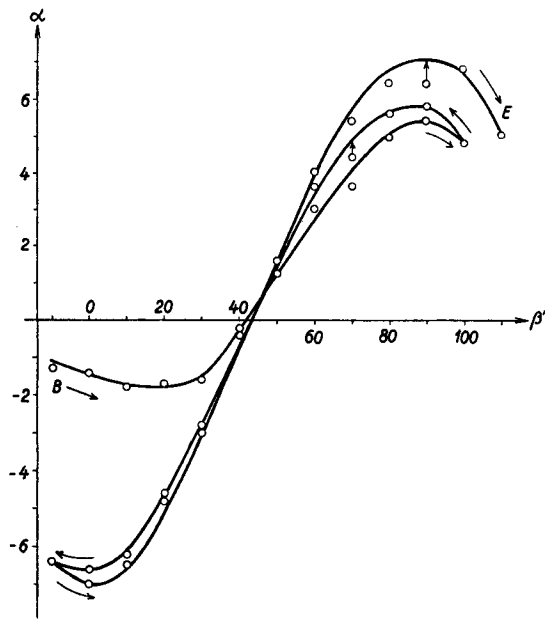


Fig. 11.
Kompensatorwinkel α für den Gradienten 1300 in Abhängigkeit des Drehtischwinkels β' einer 1%igen Karnaubawachslösung in CCl_4 bei 25°. B = Beginn, E = Ende der Messung.

Beim Messen verschiedener Karnaubawachslösungen hat sich öfters gezeigt, dass die Amplituden bei den gleichen Stellungen des Drehtisches während der Rotation zunehmen. Um diese Veränderlichkeit genau zu registrieren, wurde eine 1%ige Karnaubawachslösung in CCl_4 bei 25° C untersucht, nachdem das Wachs durch Erhitzen des Lösungsmittels in Lösung gebracht worden war. Bei diesem Experiment galt es, die Kompensatorwinkel α für den Gradienten 1300 bei mehreren Tischstellungen zu bestimmen. In Fig. 11 ist die Wandlung der Doppelbrechung während der Rotation in Funktion der Winkel am Drehtisch eingetragen. Zu bemerken ist, dass die Werte aus der Sénarmont-Winkeldifferenz bei ruhendem und rotierendem Innenzylinder gewonnen wurden; die Flüssigkeit war also bei der Kurvenaufnahme nicht ständig in Bewegung. Im Verlaufe der Messung ist die Maximalamplitude etwa vierfach angestiegen und hat damit ihr Maximum für den betreffenden Gradienten erreicht, da die letzten Werte bei den Tischstellungen 0° und 90° ungefähr gleich gross sind. Dieser Vorgang ist irreversibel, auch nach längerem Stehen der Lösung geht die Amplitude nicht mehr zurück. Die erhaltene Kurve soll als *Wandlung der Doppelbrechung* bezeichnet werden.

Da die Kurvenschnittpunkte mit der Abszissenachse sich nur wenig nach rechts verschieben, bleibt die Ausrichtung der geströmten Substanz während des ganzen Vorganges fast dieselbe. Der Auslöschwinkel φ beträgt anfangs 173° und steigt bis zum Ende der Messung um 1,5° auf 174,5° an.

Für die Zunahme der Doppelbrechung während der Rotation könnten verschiedene Faktoren in Betracht fallen :

1. Der Doppelbrechungsanstieg wird verursacht durch zunehmende Konzentration;
2. durch zunehmende Viskosität, im vorliegenden Versuch gleichbedeutend mit sinkender Temperatur.

In unserem Beispiel ist aber weder der eine noch der andere Fall verwirklicht. Wenn auch die Temperatur während der Untersuchung in kleinen Grenzen variabel ist, so vermöchte ein so geringer Temperaturabfall die Viskosität niemals so stark zu erhöhen, dass damit der grosse Doppelbrechungsanstieg erklärt werden könnte; ferner müsste sich die Viskosität auch in viel grösserem Masse auf den Auslöschwinkel auswirken.

Die Wandlung der Doppelbrechung lässt sich nur erklären, wenn eine während der Untersuchung stattfindende *submikroskopische Micellbildung* oder *Micellvergrösserung* angenommen wird. Das Resultat aus diesem Versuch gibt uns auch den Beweis für die richtige Deutung der Kurven in den Fig. 7 bis 10.

Solche Molekülaggregate werden nach Staudinger (1940) *Micellkolloide* genannt. Von Bechhold und Neuschloss (1921)

sind solche micellar gebaute Kolloide an gelöstem Lecithin, das auch als geringe Beimengung verschiedener Pflanzenwachse bekannt ist, festgestellt worden. Auch Loewe (1912) veröffentlicht Angaben über kolloid gelöstes Lecithin in Chloroform. Nach Freundlich und Gann (1914) bilden reine Fette in Chloroform echte Lösungen, die sich aber nach Zusatz von Seife (+ Alkali) in micellare Lösungen umwandeln. Wolf, Dunken und Merkel (1940) zeigen in ihrer Arbeit, dass die Fettsäuren stets in Form von Uebermolekülen, vorzugsweise sind es Doppel- und Dreiermoleküle, in Lösung gehen. Thiessen und Spychalski (1931) beweisen mit der Röntgenmethode, dass sich die Moleküle fettsaurer Salze senkrecht zur Achse des stäbchenförmigen Micells einstellen. (Vgl. die Arbeiten über den Aufbau von Fettsäuremicellen von Halle [1931] und Müller [1927].) Pallmann (1931) macht für das Zusammentreten der langgestreckten Palmitinsäureketten zu Kolloidteilchen die nicht hydratisierbaren Fettsäureschwänze verantwortlich, denen noch die gesamte Nebenvalenzenergie innewohnt.

Die zwischen den Einzelhauptvalenzketten wirksamen Kräfte, die eine Zusammenlagerung zu Micelle bedingen, werden van der Waalssche Kräfte oder Nebenvalenzkräfte genannt. Sie sind etwa 10—100mal schwächer als die Hauptvalenzkräfte. Der Energiegehalt eines einfachen Kettenmoleküls ist also trotz Absättigung der Hauptvalenzen nicht null. Bei den niedermolekularen Stoffen, die nicht molekular in Lösung gehen, sind die Nebenvalenzen relativ stark und können nicht so leicht gesprengt werden.

Die 1% Karnaubawachs sind etwa bei 50° in Lösung gebracht worden. Mit dieser Temperaturerhöhung ist die zur Aufspaltung der Micelle notwendige Energie geliefert worden. Bei genügender Abkühlung bilden sich die Micelle bis zu einem konstanten Zerteilungszustand wieder zurück, nur ein geringer Anteil bleibt auch bei tiefer Temperatur noch molekular gelöst. Der Lösungszustand der bei 25° untersuchten Lösung war so, dass mikroskopisch noch keine Spur von Molekülzusammenlagerung festgestellt werden konnte. Das Anwachsen von $n_\gamma - n_\alpha$ während der Untersuchung schreibe ich der Möglichkeit zu, dass zu Beginn der Messung das Gleichgewicht zwischen molekular und micellar gelöster Substanz bei der betreffenden Temperatur von 25° nach der Abkühlung noch nicht hergestellt war. Solche Gleichgewichte zwischen kristalloider und kolloider Zerteilung sind nach Zsigmondy (1925) für wässerige Seifenlösungen besonders charakteristisch. Eine weitere Assoziation von Stabmolekülen wäre deshalb auch in der ruhenden Lösung vor sich gegangen, vielleicht ist sie durch das Strömen im Apparat nur beschleunigt worden. Mit einer neuen Zurückbildung von Micellen bis zu einem Gleichgewichtszustand kann ebenfalls ein Zu-

sammenlagern bereits gebildeter Micelle zu immer grösser werdenden Kristalliten hinzukommen; auf alle Fälle nimmt der Assoziationsgrad der einzelnen Micelle noch fortwährend zu.

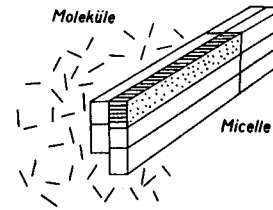


Fig. 12.
Wachsmicelle, durch Molekülaggregation und Aneinanderlagerung kleinerer Partikel während der Rotation in der Strömungstrommel entstanden.

Aus konoskopischen Messungen geht hervor, dass die Wachsmoleküle optisch positiv sind, n_γ verläuft also parallel zu der Molekülachse. Da die geströmten Wachsmicelle optisch negative Effekte geben, müssen die sie aufbauenden Kettenmoleküle rechtwinklig zur Micellachse stehen, wie dies in Fig. 12 zur Darstellung gebracht ist. Negative Strömungsdoppelbrechung in bezug auf die Strömungsrichtung weisen auch Thiessen und Triebel (1931) an Na-Oleatsolen nach. Es handelt sich um gerichtete Seifenmicelle in Form von Stäbchen, in denen die Moleküle senkrecht zur Micellachse stehen.

Die Viskosität der Lösung hat sich trotz dieser Veränderung nur wenig erhöht. Die entsprechenden Durchflusszeiten in einem Ostwald-Viskosimeter vor und nach dem Strömen sind 108,4 Sek. und 109,4 Sek.

Unsere Strömungsergebnisse stehen im Einklang mit früheren Beobachtungen von Thiessen (1931) an einer Sol-Gel-Umwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen. Da sich die Resultate der zitierten Untersuchung fast ohne Ausnahme auf die von uns untersuchten Wachslösungen übertragen lassen, soll an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion seiner Versuche und Ergebnisse eingetreten werden. Zur Untersuchung benutzte Thiessen kolloide Zerteilungen von Na-Oleat in Wasser. In solchen Systemen steht ein gewisser Anteil von molekular gelöstem fettsaurem Salz mit einem bei weitem überwiegenden Anteil von kolloiden Partikeln im Gleichgewicht, dessen Lage von Konzentration und Temperatur abhängt. Diese Befunde können ohne Einschränkung auf unsere, aus den Strömungsversuchen resultierenden micellaren Wachslösungen übertragen werden. Die Partikel der Na-Oleathydrosole konnten mit dem Strömungsverfahren von Thiessen als Stäbchen mit senkrecht zur langen Achse orientierten Molekülen des fettsauren Salzes identifiziert werden, während für unsere Wachsmicelle die Plättchenform mit rechtwinklig zur Micellachse gelagerten Wachsmolekülen, wie noch gezeigt werden soll, als wahrscheinlicher angenommen wird, da die Krustenüberzüge ebenfalls aus makroskopisch sichtbaren Schüppchen bestehen. (Vgl. Ambronn und Frey, 1926, S. 168.)

In beiden Fällen kann ein Gel (von Na-Oleat in dem einen, von Pflanzenwachs in dem andern) durch Abkühlung der betreffenden Sole bei konstanter Konzentration erhalten werden. In solchen Systemen folgt die Einstellung der von Temperatur und Konzentration unabhängigen Gleichgewichte bei plötzlicher Aenderung dieser Faktoren nur langsam. Die Umwandlung vom Sol- in den Gel-Zustand ist nach Thiessen lediglich Aggregationsvorgängen zuzuschreiben. Als Messgrössen für den Nachweis der Umwandlung dienten dem erwähnten Autor einerseits die Bestimmung des Ganges der Strömungsdoppelbrechung und anderseits die elektrische Leitfähigkeit des Systems. In unseren Versuchen dienten die Veränderungen der Strömungsdoppelbrechung und des Auslöschwinkels als Messgrössen. Thiessen schliesst aus den Resultaten der Strömungsdoppelbrechung und des elektrischen Leitvermögens, dass am Anfang der Phase der Umwandlung des Hydrosols zum Hydrogel die Aggregation der gestreckten Micelle lediglich unter Bildung langer Fäden ohne Dickenwachstum erfolge. Es ist jedoch anzunehmen, dass eine Micellzusammenlagerung zu Plättchen (Fig. 12) bei geringer Längenzunahme ebenfalls einen Doppelbrechungsanstieg zur Folge haben wird. Diese Annahme muss für unsere Versuche mit Pflanzenwachs gemacht werden, da der Auslöschwinkel φ, der ja ein Mass für die Teilchenlänge darstellt, im Verlaufe der Untersuchung nur wenig (zirka 1½°) zunimmt. Es müsste allerdings noch untersucht werden, was für einer Längenzunahme der Teilchen eine solche Zunahme des Winkels φ entspricht. Auch Nitschmann (1938) führt ein Anwachsen der Strömungsdoppelbrechung auf ein Dickenwachstum der Teilchen zurück, da die grössere Masse trotz ungünstigerem Längen-Breiten-Verhältnis die Desorientierung durch Brownsche Bewegung verringert. Die Zunahme der Strömungsdoppelbrechung kann nach Thiessen nicht durch Micellneubildung aus ursprünglich molekular gelöstem fettsaurem Salz erklärt werden, da nach Ultrafiltrationsversuchen das kristalloid zerteilte Na-Oleat, das mit dem kolloid zerteilten Anteil im Gleichgewicht steht, verschwindend gering ist. Nach dem erwähnten Autor würden nur so wenig neue kolloide Partikel entstehen, dass zur Feststellung dieses Zuwachses die Empfindlichkeit der Messmethode nicht ausreichen würde.

Es kann der Einwand erhoben werden, dass bei den gegebenen Bedingungen zum Zeitpunkt der Messungen das Gleichgewicht im Verteilungszustand noch nicht hergestellt war, so dass zunächst noch mit einer Micellneubildung gerechnet werden muss.

Der in Fig. 11 festgehaltene Effekt muss also sowohl auf Micellneubildung wie auch auf Micellzusammenlagerung zurückgeführt werden.

Hysteresisähnliche Kurven können nicht nur für einzelne Gradienten, sondern auch für den Gesamtverlauf der Doppelbrechungskurven erhalten werden. Bei den Doppelbrechungskurven der Pflanzenwachse,

die insbesondere bei Gradienten zwischen 1300 und 10 400 eine « Eindrückung » zeigen, kann geschlossen werden, dass die Micellbildung zur Zeit der Messung noch nicht vollständig abgeschlossen war.

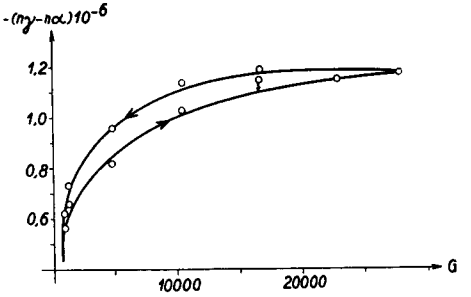


Fig. 13.
Hysteresisähnliche Kurve für $n\gamma$—$n\alpha$ einer 1%igen Karnaubawachslösung in Toluol bei 29° und $\eta_t = 63{,}8$.

Um zu zeigen, dass diese Möglichkeit auch in anderen Lösungsmitteln besteht, ist in Fig. 13 das Messergebnis einer 1%igen Karnaubawachslösung in Toluol graphisch dargestellt. Bei den einzelnen Gradienten sind beim aufsteigenden Kurventeil nur die Amplituden der entsprechenden Sinuskurven gesucht worden, die aber, wie das zurückgehende Kurvenstück zeigt, noch nicht die Maximalwerte darstellen. Diese hysteresisähnlichen Kurven können nur gefunden werden, wenn die Lösungen bei den niederen Gefällswerten nicht zu lange geströmt werden.

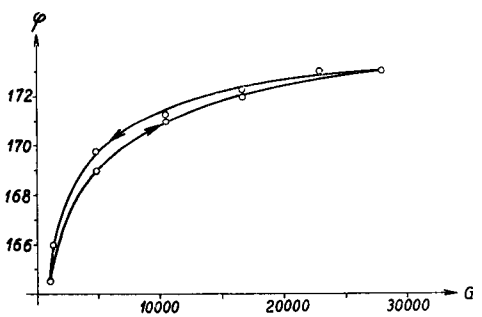


Fig. 14.
Hysteresisähnliche Kurve für die Auslöschwinkel φ einer 1%igen Karnaubawachslösung in Toluol bei 29° und $\eta_t = 63{,}8$.

Eine analoge Erscheinung zeigt sich für den Auslöschwinkel φ (Fig. 14). Die Zunahme beträgt jedoch nur 0,5° bis maximal 1°. Solche Werte sind bei unseren Messungen nicht bezeichnend, da sie noch innerhalb der Fehlergrenze liegen. Bedenklicher steht es mit den Doppelbrechungswerten, bei denen der Fehler, wie Fig. 13 zeigt, bis zu 10% ansteigen kann. Bei allen später untersuchten Lösungen, deren Resultate miteinander verglichen werden sollten, wurde vor der Messung die in den Apparat eingefüllte Flüssigkeit während einiger Zeit in Rotation versetzt, um dadurch annähernd die maximale Assoziation in der Lösung

herbeizuführen. Nachträgliche Kontrollmessungen haben ergeben, dass dadurch tatsächlich die Fehler auf ein Minimum reduziert werden können.

Interessante Ergebnisse finden Freundlich und Mitarbeiter (1924) an V_2O_5-Solen. Mit zunehmendem Alter des Systems werden die darin enthaltenen Micelle immer grösser. Der Gang der Doppelbrechung gibt ähnliche Kurven (Fig. 4, 5 und 6 der erwähnten Arbeit), wie sie in unseren hysteresisähnlichen Kurven verwirklicht sind.

c) Effekte in verschiedenen Lösungsmitteln.

Wenn das Karnaubawachs in CCl_4 tatsächlich in Form von Micellkolloiden, die schon bei Temperaturerhöhung weitgehend aufgespalten werden, in Lösung geht, so muss es andere Lösungsmittel geben, die die Nebenvalenzkräfte zwischen den Kettenmolekülen überwinden und molekulare Lösungen dieser Stoffe liefern können. Nach Staudinger (1940) eignen sich dazu besonders solche Lösungsmittel, die, wie z. B. Alkohol, sowohl den organischen Rest als auch die ionogenen Gruppen zu solvatisieren vermögen. Trotzdem die Pflanzenwachse aus Bausteinen bestehen (Ester, freie Alkohole und Fettsäuren), die sowohl hydrophile wie lipophile Bezirke aufweisen, so lassen sich in Alkohol, der ein schlechtes Wachslösungsmittel ist, bei niederen Temperaturen keine echten Lösungen herstellen. Der Alkohol vermag wahrscheinlich nur die koordinativen Bindungen zwischen den Hydroxylgruppen zu sprengen, nicht aber die lipophilen Ketten zu solvatisieren, die somit für den Zusammenschluss zu Molekülaggregaten verantwortlich gemacht werden müssen.

Im Bereiche kleiner Konzentrationen sind Chloroform und Tetrachloräthan solche Lösungsmittel. Es ist auffallend, dass Chlorkohlenwasserstoffverbindungen Karnaubawachs weitaus am besten lösen. Die Lösungseigenschaften verschlechtern sich aber, sobald höhere Konzentrationen zur Anwendung kommen. Echte Lösungen lassen sich auch in schlechten Lösungsmitteln herstellen, wenn die Temperatur entsprechend heraufgesetzt wird. Um die Strömungsanisotropie für Wachse, deren Moleküle nicht über 100 Å lang sind, messen zu können, müssen bei echten Lösungen mit mittleren Viskositäten mindestens 20%ige Lösungen verwendet werden, um eindeutige Resultate zu erhalten. Um bei solchen Konzentrationen molekulare Zerteilungen zu erhalten, muss die Temperatur so stark erhöht werden, dass eine einwandfreie Messung wegen Verdunstung des Lösungsmittels nicht mehr gewährleistet ist; ferner sinkt die Viskosität so stark ab, dass die Molekülketten zu stark dem Einfluss der Brownschen Bewegung ausgesetzt sind und sich nicht mehr genügend richten lassen, so dass der Effekt kaum mehr registrierbar ist.

In Fig. 15 sind die Doppelbrechungseffekte von 1%igen Karnaubawachslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. In allen Flüssigkeiten ergaben die gelösten Wachse optisch negative Dop-

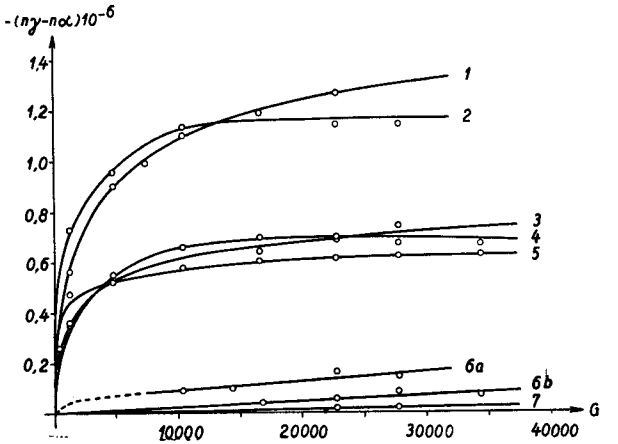


Fig. 15.

$n\gamma$—$n\alpha$ für 1%ige Karnaubawachslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

1.	Lösungsmittel	Tetralin,	Untersuchungstemperatur	30°,	Viskosität	$\eta_t = 143$
2.	»	Toluol,	»	29°,	»	$\eta_t = 63{,}8$
3.	»	Bromoform,	»	36°,	»	$\eta_t = 196{,}6$
4.	»	Benzol,	»	29°,	»	$\eta_t = 69{,}1$
5.	»	CCl_4,	»	25°,	»	$\eta_t = 111{,}6$
6*a*.	»	$C_2H_2Cl_4$,	»	29°,	»	$\eta_t = 183$
6*b*.	»	$C_2H_2Cl_4$,	»	35°,	»	$\eta_t = 169$
7.	»	Chloroform,	»	20°,	»	$\eta_t = 72{,}1$

pelbrechung in bezug auf die Längsachse der geströmten Teilchen. Ohne zunächst die Grösse von $n\gamma$—$n\alpha$ und die Viskosität der untersuchten Lösungen in Betracht zu ziehen, lässt sich vermuten, dass die Wachssubstanz in allen angewandten Flüssigkeiten in Form von Micellkolloiden in Lösung geht. Wie noch gezeigt werden soll, ist das auch tatsächlich der Fall. Die Lösungsmittel lassen sich demnach in drei Gruppen einteilen: in schlechte, mittelgute und relativ gute. Zu den schlechten gehören Tetralin und insbesondere Toluol, ferner ist Bromoform dazuzurechnen, denn diese Lösung wurde bei 36° untersucht, da bei 30° das Wachs bereits zu makroskopisch sichtbaren Schüppchen auskristallisiert war. In die Gruppe der mittelguten Lösungsmittel gehören Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, und schliesslich erweisen sich Tetrachloräthan und Chloroform als die besten. Ohne eine Micellbildung könnte ein so frappanter Unterschied, wie er etwa zwischen der Chloroformlösung mit einer Viskosität $\eta_t = 72{,}1$ und der Lösung in Toluol mit $\eta_t = 63{,}8$ besteht, nicht erklärt werden. Trotzdem die Toluollösung die

kleinere Viskosität besitzt, ist der Effekt bei gleicher Konzentration und noch um 9° höherer Temperatur mehr als 50mal so gross! Dafür kann nur ein Unterschied im Assoziationsgrad der Micelle verantwort-

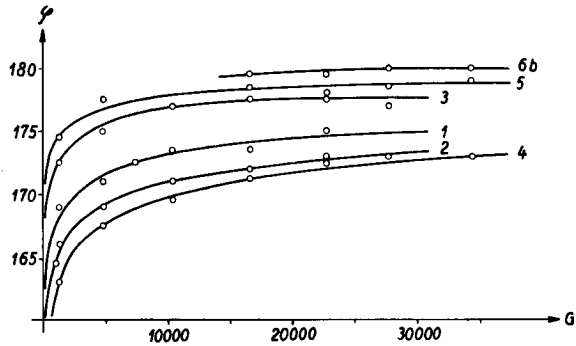


Fig. 16.
Auslöschwinkel φ des gelösten Wachses für 1%ige Karnaubawachslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Legende wie bei Fig. 15.

lich gemacht werden. Bei molekularen Lösungen ist der Effekt nur eine Funktion von Konzentration und Viskosität (die Temperaturveränderung wirkt sich ebenfalls auf die Viskosität aus). Da in unseren Versuchen die Konzentration in allen Lösungsmitteln dieselbe ist, müsste bei gleichem Lösungszustand die Doppelbrechung unbedingt symbat mit der Viskosität ansteigen.

Abnormales Verhalten von Polystyrollösungen in verschiedenen Lösungsmitteln führen Signer (1936), S. 307, zu der Annahme, dass die Möglichkeit der Molekülzusammenlagerung zu Micelle besteht. (Vgl. Schmidt, 1940, S. 250.)

Um von Karnaubawachs molekulare Lösungen herstellen zu können, was bis jetzt noch nicht gelungen ist, müssen noch weitere Flüssigkeiten gesucht werden, die bessere Lösungseigenschaften besitzen als die verwendeten Lösungsmittel.

Die Auslöschwinkel aus Fig. 16 geben über die Länge der geströmten Partikel Auskunft. In allen Lösungsmitteln liegen die Werte bei Gradienten über 10 000 zwischen 170° und 180°, die Aggregate müssen also im Vergleich zur Molekülgrösse beträchtliche Längen aufweisen. Der Auslöschwinkel geht mehr oder weniger gleichsinnig mit der Viskosität der betreffenden Lösungsmittel, die Micellänge und die Micellform wird also überall ungefähr gleich sein, nicht aber die Anzahl der gebildeten Kolloidteilchen, wie das aus den Werten der Fig. 15 hervorgeht. Die grössten Micelle werden vielleicht in CCl_4 gebildet, da bei relativ geringer Viskosität (z. B. im Vergleich zu Bromoform) der Auslöschwinkel fast den Maximalwert von 180° erreicht; auf alle Fälle sind die Teilchen länger als diejenigen in Bromoform und Tetralin.

Die Auslöschwinkel φ und die Gangunterschiede können nach zwei Verfahren aus den Messresultaten bestimmt werden. Nach der einfache-

ren Methode werden die Auslöschwinkel der gelösten Partikel in nicht doppelbrechenden Lösungsmitteln direkt aus dem Schnittpunkt β' der Sinuskurve der Phasendifferenz der Lösung mit der Abszissenachse ermittelt (s. S. 128), im andern Fall sind zu ihrer Berechnung die Schnittpunkte der Sinuskurven der rotierenden und ruhenden Lösung und die dazugehörigen Maximalamplituden notwendig (Polygon-Konstruktion). Die beiden Methoden müssen theoretisch zum gleichen Resultat führen (s. Frey-Wyssling und Weber, 1941).

Tabelle 3.

Gegenüberstellung der gemessenen und der nach der Polygonkonstruktion erhaltenen Werte für die Auslöschwinkel φ der 1%igen Karnaubawachslösung in CCl_4.

Gradient		1300	4870	10 400	16 600	22 800	27 800	34 400
Auslöschwinkel φ	gemessen . .	174,5	177,5	177	178,5	177,75	177,25	177
	mit Polygonkonstruktion erhalten . .	178,5	175,5	175,5	177	178	178,5	179

Da verschiedene Lösungsmittel eine eigene positive relativ kleine Strömungsdoppelbrechung besitzen, die sich, wie aus Fig. 29 hervorgeht, mehr auf den Auslöschwinkel als auf den Gangunterschied auswirkt, musste der wahre Auslöschwinkel des gelösten Wachses auf konstruktivem Wege gewonnen werden (s. S. 162).

Tabelle 4.

Auslöschwinkel φ_L der Lösung (gemessene Werte) und φ der gelösten Wachssubstanz (auf konstruktivem Wege aus den gemessenen Werten ermittelt).

Gradient	Bromoform		Tetralin		Toluol		Benzol	
	φ_L	φ	φ_L	φ	φ_L	φ	φ_L	φ
1 020	—	—	—	—	164,5	164,5	—	—
1 300	172,5	172,5	169	169	166	166	163	163
4 870	175,5	175	171,5	171	169,5	169	167,5	167,5
7 430	—	—	173	172,5	—	—	—	—
10 400	177,5	177	174	173,5	171,5	171	169,5	169,5
16 600	178,5	177,5	175	173,5	172,75	172	171,75	171,25
22 800	178,5	177,5	177	175	174	173	173	172,5
27 800	178	177	—	—	174	173	174	173
34 400	—	—	—	—	—	—	174	173

Die in Fig. 16 eingetragenen Werte sind für alle Lösungen die wahren Auslöschwinkel. In Tabelle 4 ist für die Lösungsmittel mit Eigendoppelbrechung eine Zusammenstellung der gemessenen und kor-

rigierten Winkel φ gegeben. Man sieht, dass bei kleinen Gefällen der Fehler null ist, die geringe positive Eigendoppelbrechung des Lösungsmittels kann noch keinen Einfluss auf den Auslöschwinkel ausüben. Bei höheren Gradienten beträgt der Unterschied zwischen gemessenen und wahren Auslöschwinkeln maximal etwa 2° (Tetralin); das sind Abweichungen, die gerade noch im Bereiche der Fehlergrenze liegen. In Tetrachloräthan und CCl_4, die keine Strömungsanisotropie aufweisen, sind die gemessenen Werte gleich den wahren Winkeln φ.

2. Karnaubawachsschüppchen.

Da über die Aufbereitung des von uns verwendeten käuflichen Karnaubawachses keine Angaben erhältlich waren (Allgemeines über Gewinnung und Reinigung des Handelswachses kann aus einer Arbeit von Münter [1868] entnommen werden), und eventuell durch die

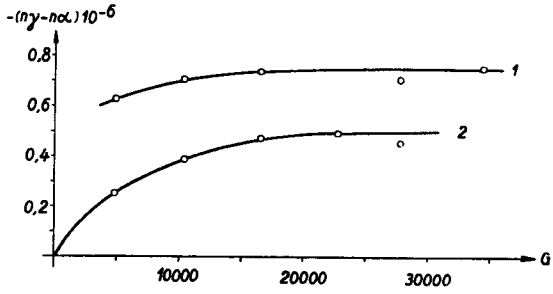
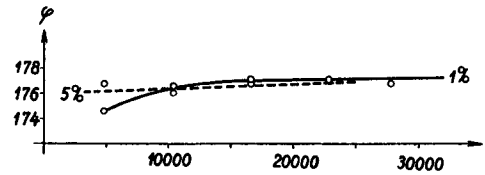


Fig. 17.
$n\gamma$—$n\alpha$ von verschieden konzentrierten Karnaubawachsschüppchenlösungen in CCl_4. 1 : 1%ige Lösung bei 25° und $\eta_t = 109{,}8$. 2 : 5%ige Lösung bei 35° und $\eta_t = 126{,}6$.

notwendige Reinigung Wachsbestandteile hätten eliminiert werden können, so sind auch einige vergleichende Untersuchungen an reinen Wachsschüppchen angestellt worden, die mir aus der Sammlung des Pflanzenphysiologischen Institutes überlassen wurden. Die in den Fig. 17 und 18

Fig. 18.
Auslöschwinkel φ von verschieden konzentrierten Karnaubawachsschüppchenlösungen. Legende wie bei Fig. 17.



festgehaltenen Resultate zeigen, dass die Werte ohne weiteres mit den bei entsprechenden Bedingungen hergestellten und geströmten Handelswachslösungen vergleichbar sind. So ergibt z. B. die 1%ige Lösung bei 25° und $\eta_t = 109{,}8$ fast die gleiche Strömungsanisotropie wie diejenige mit der Kurve 1 in Fig. 9. Letztere gibt trotz der etwas grösseren Viskosität ($\eta_t = 112{,}8$) durchwegs etwa um 10% kleinere Werte.

Vergleicht man in den Fig. 18 und 10 auch die entsprechenden Auslöschwinkel, die bei Gefällswerten von über 10 000 identisch sind,

so heisst das, dass in der Wachsschüppchenlösung mehr, doch nicht grössere Kristallite gebildet werden als in der Handelswachslösung. Das natürliche Karnaubawachs ist demnach noch unlöslicher als das käufliche. Das gleiche Ergebnis würde sich aus Kurve 2 der Fig. 17 bei einem Vergleich mit Kurve 2 der Fig. 7 unter Berücksichtigung aller veränderlichen Faktoren ergeben.

Ein Vergleich der Doppelbrechungswerte von 1- und 5%igen Lösungen (Kurven 1 und 2 der Fig. 17) ergibt das für micellare Kolloide bereits früher bestätigte normale Verhalten. Auch der Kurvenverlauf der Auslöschwinkel ist gesetzmässig. Die viskosere Lösung erreicht schon bei kleinerem Gefälle trotz geringerem Assoziationsgrad ihre maximalen Auslöschwinkel.

3. Vergleichsmessungen an Bienenwachs.

Nach den unerwarteten Lösungs- und Strömungsergebnissen des Karnaubawachses war es nun interessant, von Bienenwachs, von dem in zahlreichen Arbeiten die Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der Pflanzenwachse (insbesondere mit Karnaubawachs) hervorgehoben wird, nachzuprüfen, ob auch in der Strömungsanisotropie ein Vergleich mit den bereits erhaltenen Resultaten möglich sei. Gerade zur ursprünglichen Definition der Pflanzenwachse sind die physikalischen Eigenschaften des Bienenwachses herangezogen worden.

Die Konoskopie hat ergeben, dass der submikroskopische Aufbau des von den Bienen ebenfalls als Schüppchen ausgeschiedenen Wachses mit demjenigen der Karnaubawachsschüppchen übereinstimmt. Ein gegensätzliches Verhalten kann jedoch konstatiert werden, wenn von

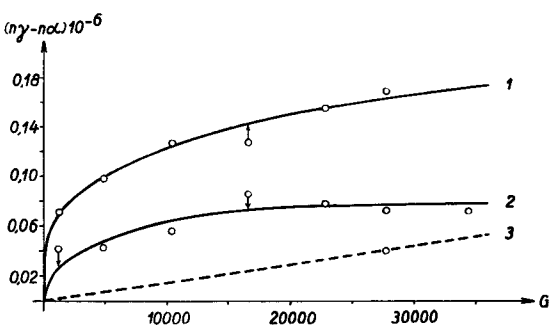


Fig. 19.

n_γ—n_α von Bienenwachs in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln.

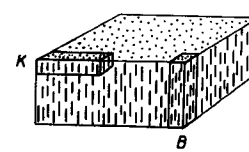
1. Lösung von 20 % Wachs in CCl_4, Temperatur 36°, Viskosität $\eta_t = 221{,}8$
2. » » 10 % » » CCl_4, » 26°, » $\eta_t = 178$
3. » » 10 % » » Toluol, » 30°, » $\eta_t = 100{,}8$

den beiden Wachssorten nach dem auf Seite 121 angegebenen Verfahren Ausstrichpräparate hergestellt werden. Der Strich von Karnaubawachs ist optisch positiv, derjenige des Bienenwachses meistens optisch negativ, in seltenen Fällen ebenfalls positiv.

Fig. 20.
Anordnung der Moleküle im Micell des Bienenwachses.

Ueber das Verhalten von 10- und 20%igen Lösungen in der Strömungstrommel geben die Fig. 19 und 22 Aufschluss. Aus den Auslöschwinkeln φ, die zwischen 70° und 90° liegen und wegen der geringen Doppelbrechung schlecht bestimmbar sind, geht hervor, dass der Effekt der geströmten Substanz optisch positiv ist. Es wäre zunächst anzunehmen, dass Bienenwachs bei den angegebenen Konzentrationen und Temperaturen in CCl_4 molekular in Lösung geht, wenn die Molekülketten wirklich optisch positive Strömungsdoppelbrechung liefern. Da die chemische Zusammensetzung des Bienenwachses genau bekannt ist (Grün und Halden, 1929, Bd. II, S. 572) und ergibt, dass die Kettenlänge der einzelnen Bestandteile die Grössenordnung von 100 Å nicht übersteigt, so sind die hohen Auslöschwinkel, besonders für die 10%ige Lösung, nicht zu verstehen. Da ferner die gut messbaren ($n\gamma$—$n\alpha$)-Werte schon bei niederen Gefällen den Maximalwerten zustreben, geht auch aus diesem Ergebnis hervor, dass es sich um keine molekularen Lösungen mit gerichteten kurzen Teilchen handeln kann. Da keine Gründe vorliegen, den Wachskomponenten optisch negativen Charakter zuzuschreiben, muss angenommen werden, dass sich die Molekülketten ebenfalls zu Aggregaten zusammenlagern (Fig. 20), die aber im Gegensatz zu den Micellkolloiden des Karnaubawachses in bezug auf ihre morphologische Längsachse optisch positiv sind. Eine schematisierte Vergleichsdarstellung der die Schüppchen von Bienen- und Karnaubawachs aufbauenden Micellkolloide ist in Fig. 21 gegeben. Bemerkenswert ist, dass sich die Lösung klebrig anfühlt, was für fädige Molekülaggregate spricht.

Fig. 21.
Anordnung der Micellbausteine im Schüppchen des Bienen- und Karnaubawachses. K = Micell des Karnaubawachses. B = Micell des Bienenwachses.



Warum die Molekülaneinanderlagerung der beiden Wachse nicht in derselben Weise vor sich geht und zu zwei verschiedenen Micellarten führt, kann vorläufig noch nicht erklärt werden; durch irgendwelche noch zu ergründenden Faktoren (z. B. Lösungsgenossen) ist die begün-

stigte Wachstumsrichtung der in Lösung entstandenen Kristallite verschieden, trotzdem die von Pflanze und Tier ausgeschiedenen Wachsschüppchen denselben submikroskopischen Bauplan besitzen.

Dass auch in anderen Flüssigkeiten die Strömungsdoppelbrechung positiv ist, zeigt Kurve 3 der Fig. 19 für eine 10%ige Toluollösung. Der Kurvenverlauf konnte für kleine Gradienten nicht einwandfrei bestimmt werden, da die messbaren Werte äusserst klein sind. Kurve 3 gibt die Doppelbrechung des gelösten Wachses an, nach Abzug der bei gleicher Viskosität ermittelten Eigendoppelbrechung von Toluol. Die Werte sind geringerer Viskosität und höherer Temperatur zufolge kleiner als die der entsprechenden Lösung in CCl_4. Die Auslöschwinkel konnten nicht eindeutig bestimmt werden; sie liegen in der Nähe von 45°. Die Toluollösung fühlt sich nicht klebrig an.

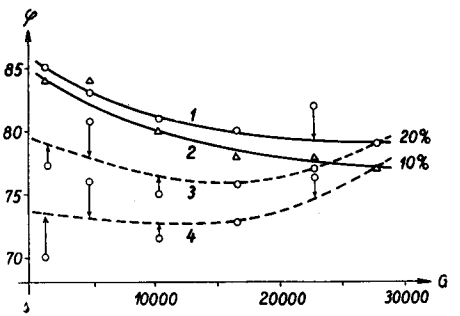


Fig. 22.
Auslöschwinkel φ von 10- und 20%igen Bienenwachslösungen in CCl_4. Für die Berechnung der Werte der Kurven 1 und 2 mussten nur die Schnittpunkte der Sinuskurven mit der Abszissenachse verwendet werden. Die Werte der Kurven 3 und 4 sind mit der Polygonkonstruktion ermittelt worden.

Die Auslöschwinkel sind nach den zwei auf Seite 143 erwähnten Verfahren ermittelt worden und liefern, wie aus der Fig. 22 zu sehen ist, ähnliche Kurven, die allerdings bei kleinen Gradienten bei erschwerter Messung bis zu 10° voneinander abweichen. Den Winkeln φ der Kurven 1 und 2 ist mehr Zutrauen zu schenken, da zu ihrer Ermittlung nur die Schnittpunkte der Sinuskurven mit der Abszissenachse verwendet werden mussten, während zur Errechnung der Werte der gestrichelten Kurven 3 und 4 sowohl die Phasenverschiebung zwischen Apparatendoppelbrechung und resultierender Strömungsdoppelbrechung als auch die Amplituden α_{max} dienten. Dass die beiden Messverfahren nicht zu den gleichen Resultaten führten, ist ein Beweis dafür, dass die ermittelten Sinuskurven keine echten Sinuskurven sind; dies weist darauf hin, dass sich der Lösungszustand während der Messung veränderte, weshalb keine molekulare Lösung vorliegen kann. Die Kurvenzüge 1 und 2 verdienen auch deshalb mehr Beachtung, weil sie in Abhängigkeit des Gefälles regelmässiger verlaufen. Bei allen Kurven zeigt sich jedoch die Merkwürdigkeit, dass mit zunehmender Tourenzahl des Innenzylinders die Auslöschwinkel φ sowohl der 10- wie auch der 20%igen Lösung abnehmen; nach der Polygonkonstruktion steigen sie

sogar bei höheren Gradienten wieder schwach an. Dieser Befund spricht dafür, dass die Micelle im Apparatenspalt bei wachsender mechanischer Beanspruchung verkleinert werden. Es besteht also sehr wohl die Möglichkeit, dass die Moleküle nur aneinanderkleben; für ihre Bindung müssen nicht unbedingt Kohäsionskräfte verantwortlich gemacht werden. Es wäre für Bienenwachs noch zu untersuchen, ob sich vielleicht für die Auslöschwinkel ebenfalls hysteresisähnliche Kurven, nur im umgekehrten Sinne wie bei Karnaubawachs (Fig. 14), feststellen lassen.

Um sämtliche für das Bienenwachs noch schwebende Fragen abzuklären, sind noch zahlreiche Versuche notwendig, besonders muss auch das Verhalten in anderen Lösungsmitteln noch genauer untersucht werden.

4. Strömen von reinen Estern, Alkoholen, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen.

Durch Wahl des Lösungsmittels ist es bei Karnaubawachs noch nicht gelungen, genügend konzentrierte molekulare Lösungen herzustellen, um den Effekt der gelösten Moleküle messen zu können. Die erhaltenen Resultate aus der Bienenwachsuntersuchung, speziell der Toluollösung, lassen auch nicht eindeutig den molekularen Charakter der Lösungen erkennen. Die positive Eigendoppelbrechung für die Moleküle konnte deshalb in allen vorangehenden Versuchen auch indirekt aus den Ergebnissen der micellaren Lösungen noch nicht festgestellt werden. Es ergab sich deshalb die Aufgabe, einzelne wachsaufbauende Komponenten für sich gesondert in sicher molekularen Lösungen zu untersuchen. Da keine aus Pflanzenwachsen isolierte einheitliche Substanzen erhältlich waren, musste nach chemisch verwandten Stoffen gesucht werden, die sich für die Strömungsmethode eignen. Es wurden Vertreter der verschiedenen in den Wachsen allgemein vorkommenden grossen Hauptgruppen: Ester, freie Alkohole, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe in Betracht gezogen. Für die Wahl der im Handel leicht erhältlichen Flüssigkeiten war eine möglichst grosse Kettenlänge massgebend, um eindeutige Ergebnisse zu erhalten. Als flüssige Ester konnten jedoch nur kurzkettige Vertreter zur Untersuchung gelangen, da bei der Herstellung von Lösungen fester Ester wieder micellare Lösungen hätten entstehen können. (Vgl. Untersuchungsresultate an Estern von Vorländer und Kirchner, 1930.) In der Alkoholgruppe ist neben Amylalkohol auch ein zyklischer Alkohol gemessen worden, da solche Alkohole ebenfalls als Wachsbausteine vorkommen. Als Vertreter für die Fettsäuren wurde die Laurinsäure wegen ihres tiefen Schmelzpunktes (44°) gewählt, der erlaubte, diese Substanz in geschmolzenem Zustande im Strömungsapparat zu untersuchen. Dank der ausserordentlich guten Löslichkeit in CCl_4 konnte bei niedriger Temperatur auch eine 50%ige Lösung hergestellt werden, die sich als

molekular erwies. Es soll hier vorweggenommen werden, dass die Laurinsäure einen positiven Ausstrich liefert. Beim Auskristallisieren aus CCl_4-Lösung entstehen sowohl positive als auch negative Nadeln. Dieses optische Verhalten ist auf die Kristallform zurückzuführen, je nach der Lage der Nadeln stehen die Moleküle fast quer zur Achse, oder ihre Projektion fällt mit derselben zusammen. Beim Auskristallisieren sind ebenfalls rhombische Kristallplättchen entstanden. Die Lage der Moleküle im Kristall ist von Meyer und Mark (1930) angegeben worden; bringt man sie in Parallelstellung zu $n\gamma'$ des eingeschobenen Gipsblättchens, so entsteht blaue Additionsfarbe. Die Moleküle sind also optisch positiv.

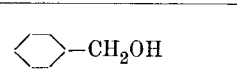
Schwieriger war es, geeignete Kohlenwasserstoffe zu finden. Es gelangten zunächst Paraffine mit dem Schmelzbereich von 42° bis 44° und 60° bis 62° in den Lösungsmitteln CCl_4, Xylol, Hexan und Cyclohexanon in Konzentrationen von 5 bis 20% zur Anwendung, jedoch überall ohne eindeutige Resultate. (Wahrscheinlich war der Effekt überall optisch positiv, eine Ausnahme machte eine 5%ige Lösung von Paraffin mit Smp. 60° bis 62° in Hexan, wo er vermutlich optisch negativ war. Micellbildung ?) Die nieder schmelzenden Produkte gaben auch in hohen Konzentrationen (20%) noch keine ausserhalb der Fehlergrenze liegenden Resultate, und die hochschmelzenden Paraffine mit längeren Molekülketten liessen sich nicht in so hoher Konzentration in Lösung bringen. Krüger (1924) konnte für 20% Stearinsäure in Pyridin ebenfalls keine Strömungsdoppelbrechung feststellen. Für unsere Versuche erwies sich dann ein hochviskoses Paraffinöl mit einem Siedepunkt von 215° als geeignet. Sowohl Signer (1930) als auch Krüger (1924) stellen an Paraffinöl, letzterer ebenfalls an Rizinus- und Olivenöl, positive Strömungsdoppelbrechung fest.

In Tabelle 5 sind die geströmten Stoffe mit den notwendigen Daten zusammengestellt. Die Untersuchungsergebnisse sollen in Zusammenhang mit Fig. 23 kurz diskutiert werden.

Für alle untersuchten, mit Wachskomponenten verwandten Stoffe kann gesagt werden, dass sie *positive Strömungsdoppelbrechung* liefern. Für den Ester Aethyloleat hat Signer (1936) ebenfalls positive Strömungsdoppelbrechung gefunden. Vorländer und Walter (1925) geben für verschiedene Paraffine, Oele, Alkohole, Säuren und Ester, auch für zyklische Verbindungen, gleichfalls positive Strömungsdoppelbrechung an. Verschiedene Salze von Fettsäuren in Lösung geben jedoch negative Strömungsdoppelbrechung ! (Vermutlich Micellbildung.) Die Kurven finden ihre Deutung, wenn man die Doppelbrechungseffekte in Abhängigkeit der Moleküllänge, Viskosität, Konzentration und Untersuchungstemperatur bringt. Bei den hochviskosen Stoffen sind die Abweichungen der Messpunkte von den Kurven oft beträchtlich; das

Tabelle 5.

Geströmte, mit den Wachskomponenten verwandte Stoffe. t_2 = Durchflusszeit der Lösungen im Viskosimeter II.

Nummer der Kurve in Figur 23	Geströmte Flüssigkeit	Formel	Untersuchungstemperatur	Viskosimeterdurchflusszeit t_2 in Sek.	$t_2 \cdot$ sp. Gew. $= \eta_{t_2}$	Auslöschwinkel φ
7	Amylacetat	$CH_3COOC_5H_{11}$	18°	59,8	52,3	>45°
5	Malonsäurediäthylester	$C_2H_5COOCH_2COOC_2H_5$	18°	119,1	185,6	60°—65°
6	Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$	18°	334,3	273	70°—80°
3	Benzylalkohol	 $-CH_2OH$	20°	340	353	>45°
4	50 % Laurinsäure in CCl_4	$C_{11}H_{23}COOH$	25°	90,3	111	>45°
1	Laurinsäure	$C_{11}H_{23}COOH$	48°	—	—	>45°
2	Paraffinöl	C_nH_{2n+2}	38°	2850	2500	45° – 49°

rührt zum Teil davon her, dass die Umdrehungszahlen des Rotors bei diesen Zähigkeiten nicht mehr gewährleistet sind (Schleifen der Riemen). Die quantitative Auswertung der Kurven ist weniger von Be-

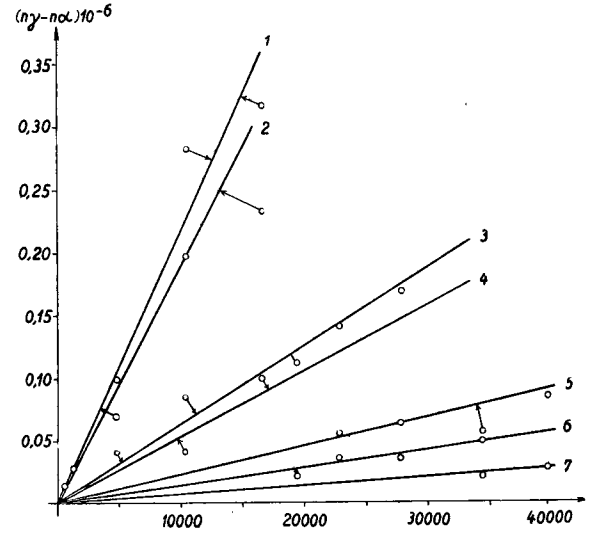


Fig. 23.
$n\gamma$—$n\alpha$ verschiedener Ester, Alkohole, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe. Legende s. Tabelle 5.

deutung als das qualitative Ergebnis. *Aus Analogiegründen ist somit anzunehmen, dass sich die Wachsbausteine optisch gleich verhalten, d. h. dass sie in molekularen Lösungen stets positive Effekte erzeugen. $n\gamma$ verläuft parallel zur Längsachse der Moleküle.*

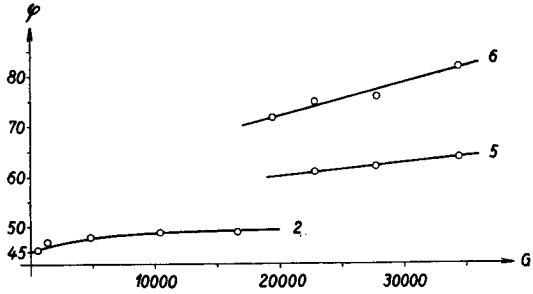


Fig. 24.
Auslöschwinkel φ verwandter Stoffe verschiedener Wachskomponenten. Legende s. Tabelle 5.

Alle Auslöschwinkel liegen entsprechend der positiven Strömungsdoppelbrechung zwischen 45° und 90°. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, waren sie nicht für alle untersuchten Stoffe genau bestimmbar. Die besten Resultate sind in Fig. 24 zusammengestellt. Die Frage bleibe dahingestellt, warum z. B. Amylalkohol so unerwartet hohe Auslöschwinkel liefert.

5. Rizinuswachs.

Der Chemismus des Rizinuswachses, das für unsere Versuche grosse Bedeutung besitzt, ist noch nie untersucht worden. Seine Zusammensetzung kann deshalb nur aus dem Verhalten der Löslichkeit, aus den Daten der physikalischen und optischen Eigenschaften in bezug zu den Grössen anderer genau analysierter Pflanzenwachse einigermassen charakterisiert werden (s. Kapitel I). Speziell die Löslichkeitsverhältnisse geben weitgehend über die Zusammensetzung Aufschluss. Da sich der Rizinuswachsüberzug so äusserst leicht in Aether lösen lässt, kann es sich niemals um ein reines Wachs handeln, es wird vielmehr die Vermischung mit Fettbestandteilen vermutet. So haben sich denn auch andere Lösungsmittel als gut bis sehr gut erwiesen, die für das Karnaubawachs, das ja als das typische Pflanzenwachs angesehen werden muss, sich am allerschlechtesten geeignet haben. Dazu gehören vor allem Toluol und für kleinere Konzentrationen ebenfalls Tetralin. Einer strömungsoptischen Untersuchung mussten immer ausgedehnte Löslichkeitsversuche vorangehen, um das zu diesem Zwecke geeignetste Lösungsmittel herauszufinden. Es musste stets danach getrachtet werden, möglichst grosse Konzentrationen bei tiefer Temperatur leicht und damit molekular in Lösung zu bringen. Es sei hier zuerst der Versuch besprochen, der zu diesem gewünschten Resultat geführt hat.

a) Bestimmung der Doppelbrechung an 20%igen Lösungen in Toluol und Tetralin.

In Toluol hat sich bei einer für die Messung noch erträglichen Temperatur von 39° eine 20%ige Rizinuswachslösung leicht herstellen lassen. Die Strömungsergebnisse sind in Fig. 25 dargestellt. Die Punkte der Kurve 1 sind die gemessenen Werte der Wachslösung. Wie aus dem Verlauf der bei verschiedenen Tischstellungen erhaltenen Sinuskurven zu schliessen ist, ist $n\gamma - n\alpha$ positiv. Die Auslöschwinkel der Lösung sind nicht genau bestimmbar und liegen etwas über 45°. Die Moleküle lassen sich demnach trotz der grossen Konzentration in der Strömungs-

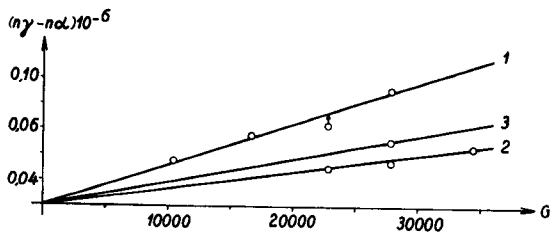


Fig. 25.
$n\gamma - n\alpha$ einer 20%igen Rizinuswachslösung in Toluol bei 39° u. $\eta_t = 115{,}8$. Auf Kurve 1 liegen die Doppelbrechungswerte der Lösung (20% Wachs + Toluol), auf Kurve 2 die des reinen Lösungsmittels mit gleicher Viskosität. — Kurve 3 ist die Differenz der Kurven 1 und 2, auf ihr liegen die $n\gamma - n\alpha$-Werte des gelösten Wachses.

trommel nur schlecht richten. Dieses Ergebnis steht in Uebereinstimmung mit den schwachen Effekten, die sich für die Strichpräparate ergeben haben. Das Längenverhältnis von Moleküllängsachse zu Querachse kann nicht gross sein.

Die für die Kurve 1 verwendeten Zahlen entsprechen aber nicht den Doppelbrechungswerten des gelösten Wachses, da sich für Toluol ebenfalls positive Strömungsanisotropie nachweisen lässt. Kurve 1 entspricht somit den Doppelbrechungswerten von Wachs + Lösungsmittel (vgl. Meyer, 1938). Toluol liefert bei gleicher Viskosität die Werte von Kurve 2. Die Viskosität wurde mit Hilfe der Temperatur so variiert, dass die Viskosimeterdurchflusszeiten der Lösung und des Lösungsmittels gleich waren. Die resultierende Gerade 3, aus der sich die richtigen Doppelbrechungswerte für das gelöste Wachs herauslesen lassen, kann durch Subtraktion der Kurve 2 von Kurve 1 gewonnen werden, da die Sinuskurven der Strömungsanisotropien von Lösung und Lösungsmittel nicht phasenverschoben sind. Die so erhaltenen Werte für eine 20%ige Lösung sind im Vergleich zu den negativen Effekten 1%iger Karnaubawachslösungen (z. B. Kurve 3 der Fig. 7) äusserst gering. Die Annahme, das Rizinuswachs setze sich aus zyklischen Verbindungen und kurzen, eventuell auch verzweigten Ketten zusammen, erfährt durch dieses Messresultat eine Erhärtung. Wichtiger jedoch ist die Tatsache, dass es nun gelungen ist, bei genügend grosser Konzentration eine molekulare Pflanzenwachslösung zu erhalten, die es gestattet, den optischen Charakter der Summe der gerichteten Moleküle zu ermitteln. Es kann allerdings der Einwand erhoben werden, dass sich optisch negative Moleküle zu positiven Micellen zusammenlagern könnten, die den gleichen Strömungseffekt zeigen würden wie eine molekulare Lösung mit positiven Molekülen. Eine solche Annahme kann aber aus folgenden Gründen abgelehnt werden: erstens ergibt eine so hoch konzentrierte micellare Lösung, wie eine spätere Messung noch zeigen wird, bedeutend stärkere Effekte, und zweitens ist aus Analogiegründen zu den Versuchen im vorhergehenden Abschnitt 4 nicht anzunehmen, dass sich die Optik bei ähnlichen Molekülen umkehrt. Ein eventuell vorhandener zyklischer Anteil des Rizinuswachses ergäbe aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls positive Strömungsdoppelbrechung, wie sie bei Benzylalkohol und bei dem zyklischen, von Meyer (1938) untersuchten Friedelinwachs nachgewiesen worden ist. Der eindeutige Beweis für eine molekulare Lösung ist jedoch erst dann erbracht, wenn es gelingt, in andern Lösungsmitteln Vergleichsmessungen mit Micellkolloiden anzustellen.

Da sich Tetralin bei kleinen Konzentrationen ebenfalls als gutes Lösungsmittel für Rizinuswachs erwies, wurde in der Hoffnung, wegen der grösseren Viskosität des Lösungsmittels etwas grössere Doppelbrechungswerte zu erhalten, ebenfalls eine 20%ige Lösung geströmt.

Die optischen Effekte waren jedoch negativ und bei kleinen Gradienten schon so unverhältnismässig viel grösser als in Toluol (500—1000mal !), dass es sich trotz der erhöhten Viskosität ($\eta_t = 273$) niemals um eine molekulare Lösung handeln kann. Auch die Auslöschwinkel sprechen dagegen.

Tabelle 6.

Grösse der Doppelbrechung und Auslöschwinkel einer 20%igen Rizinuswachslösung in Toluol.

Konzentration = 20 %; Untersuchungstemperatur = 42°; Viskosität $\eta_t = 273$.

Gradient	α_{max}	$(n_\gamma - n_\alpha)10^{-6}$	φ
480	—29°	—2,045	—
1020	—28°	—1,975	178,5°
1300	—31°	—2,185	179°

Die Richtung der Teilchen im hochviskosen Strömungsfeld war so stark, dass sich der Strömungseffekt noch bis zu einer Minute nach dem Unterbruch der Rotation bemerkbar machte. Der Drehwinkel α am Sénarmont-Kompensator war, wie in Tabelle 6 zu ersehen ist, so gross, dass es sich nur um die Ausrichtung von Molekülaggregaten handeln kann. Die Messung ist nicht fortgesetzt worden, da mit dem Sénarmont-Kompensator solch grosse Gangunterschiede nicht mehr fehlerfrei messbar sind (s. Frey-Wyssling und Weber, 1941). Die in der Lösung sehr zahlreich vorhandenen Micelle haben teilweise Depolarisation und somit Erschwerung der Messung erwirkt. Das bei gekreuzten Nicol sonst dunkle Feld ist stark aufgehellt worden.

Damit ist nun der molekulare Charakter der 20%igen Toluollösung einwandfrei bewiesen und festgestellt, dass den *Wachsmolekülen positive Strömungsdoppelbrechung* zukommt. In der nächsten Versuchsreihe galt es nun dieses Resultat zu erhärten.

b) Messungen mit anderen Lösungsmitteln.

Die Annahme, dass die Wachse in Form von aus positiven Molekülen aufgebauten Micellkolloiden gelöst sind, sobald sie negative Strömungsdoppelbrechung zeigen, ist nun erwiesen und kann als Grundlage für die weiteren Versuche dienen.

Fig. 26 gibt Aufschluss über alle untersuchten Lösungen, von deren Lösungsmittel ohne Ausnahme gesagt werden kann, dass sie Rizinuswachse bedeutend leichter lösen als Karnaubawachse. Die Strömungsergebnisse sprechen trotzdem für micellaren Lösungszustand. Der negative Effekt einer 1%igen kolloiden Lösung in CCl_4 bei 25° und $\eta_t =$

109,4 ist ungefähr gleich gross wie der positive der 20%igen molekularen Lösung in Toluol (Kurve 3 der Fig. 25). Aus weiteren Vergleichen mit den entsprechenden Kurven in Fig. 15 ergibt sich, dass die Rizinus-

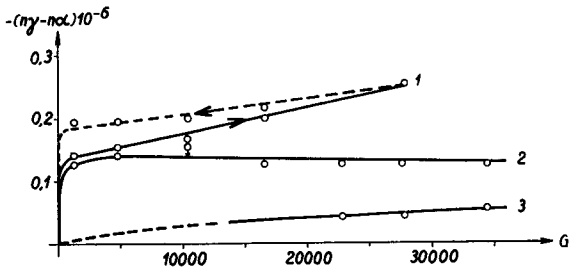


Fig. 26.

$n\gamma$—$n\alpha$ von Rizinuswachslösungen in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln.

1. 2 % Wachs in m-Kresol bei 38° und $\eta_t = 608$ (hysteresisähnliche Kurve)
2. 1 % » » $C_2H_2Cl_4$ » 18° » $\eta_t = 213{,}8$
3. 1 % » » CCl_4 » 25° » $\eta_t = 109{,}4$

wachsmoleküle eine viel geringere Neigung zur Aggregation zeigen als die Kettenmoleküle des Karnaubawachses. Das kann als Bestätigung für die aus anderen Versuchen ermittelte Natur der Bausteine aufgefasst werden. Die Messtemperaturen mussten nahe dem Kristallisationspunkt der Lösung gewählt werden, um die negativen Effekte micellarer Lösungen zu erhalten. Dies ist besonders in dem für Rizinuswachs schlechten Lösungsmittel Tetrachloräthan ($C_2H_2Cl_4$) bei 18° C der Fall; wie aus dem entsprechenden Kurvenverlauf zu schliessen ist, müssen die Micelle gross sein.

Kurve 1 ist für eine 2%ige Rizinuswachslösung in m-Kresol aufgenommen worden. Das Ergebnis ist deshalb besonders interessant, weil sich, wie beim Karnaubawachs, eine hysteresisähnliche Kurve für die Doppelbrechung hat feststellen lassen. Dieser Befund lässt eindeutig auf Micellkolloide schliessen. Die Eigendoppelbrechung des m-Kresols hat auf die Grösse der Doppelbrechung des gelösten Wachses keinen Einfluss, da die entsprechenden Sinuskurven der Phasendifferenzen (siehe Fig. 30) 45° gegeneinander verschoben sind. Unerklärlich waren zunächst die Auslöschwinkel, die, stets nach der gleichen Methode berechnet, Werte ergaben, die entweder über 90° oder über 180° liegen, also Werte, die nach unserer Definition des Winkels φ unmöglich sind. Diese theoretisch verbotenen Werte sind auf die Eigendoppelbrechung des m-Kresols zurückzuführen und entsprechen der resultierenden Auslöschrichtung der negativ doppelbrechenden, fast maximal gerichteten Rizinuswachsmicelle in diesem Lösungsmittel mit positiver Strömungs-

anisotropie. Die Methode zur Berechnung der wahren Grössen soll in Abschnitt 6 *b)* eingehend erläutert werden.

Tabelle 7.

Messwerte zur Kurve 1, Fig. 26.
1. Messung = unterer Kurventeil, 2. Messung = oberer Kurventeil der hysteresisähnlichen Doppelbrechungskurve.

Gradient	$-(n_\gamma - n_\alpha)10^{-6}$ 1. Messung	$-(n_\gamma - n_\alpha)10^{-6}$ 2. Messung	φ_L[1]	φ
1 300	0,141	0,198	181	177
4 870	0,155	0,198	189	178
10 400	0,169	0,205	192	180
16 600	0,205	0,219	193	176
27 800	0,254	0,254	196	180

[1] Bei der Berechnung der Auslöschwinkel konnte zunächst aus dem Verlauf der Sinuskurven nicht festgestellt werden, ob zu β' 42° oder 132° zugezählt werden müssen. In der Kolonne von φ_L sind nur die Winkel (β + 132°) eingetragen. Die in der letzten Kolonne unter φ aufgeführten Winkel sind auf konstruktivem Wege gefunden und beziehen sich auf die gelöste Substanz.

6. Pinuswachs.

a) In Tetralin und CCl_4.

Sozusagen bei jeder Wachsart erweist sich ein anderes Lösungsmittel als das geeignetste. Die chemische Uneinheitlichkeit der Wachse ist hierfür verantwortlich. Für das Pinuswachs ist Tetralin am besten verwendbar. In Tabelle 8 sind die Resultate einer 1%igen Lösung zusammengestellt. Sobald der Doppelbrechungseffekt irgendeiner Lösung bekannt ist, sind wir über den Lösungszustand des Wachses orientiert.

Tabelle 8.

Positive Doppelbrechung einer 1%igen Pinuswachslösung in Tetralin.
$L = (n_\gamma - n_\alpha)10^{-6}$ der Lösung. $L_m = (n_\gamma - n_\alpha)10^{-6}$ des Lösungsmittels mit gleicher Viskosität wie L.

Gradient		16 600	22 800	27 800	34 400
30°	L	—	0,056	0,085	0,092
	L_m	—	0,063	0,078	0,111
20°	L	0,063	0,070	0,099	0,113
	L_m	0,056	0,064	0,099	0,099

Die 1%ige Tetralinlösung zeigt zunächst eine positive Doppelbrechung für die Lösung bei 30°. Die Werte, die das gleichviskose, reine

Lösungsmittel bei der Rotation ergibt, sind in der Tabelle 8 enthalten. Wie man sieht, weichen die Werte nur innerhalb der Fehlergrenze voneinander ab. 1% gelöstes Pinuswachs vermag bei gegebenem Lösungszustand die Strömungsdoppelbrechungswerte von Tetralin nicht zu verändern. Es muss mit molekular gelöstem Wachse gerechnet werden. Darauf wurde versucht, die Temperatur zu senken, um eine Micellbildung zu begünstigen. Der Versuch führte zum gleichen Resultat, indem die entsprechenden Gangunterschiede für das Lösungsmittel und die Lösung gleich gross sind oder innerhalb der Fehlergrenze voneinander abweichen.

Es wurde deshalb eine 5%ige Lösung hergestellt, um auf jeden Fall einen durch das Wachs hervorgerufenen messbaren Effekt zu erhalten. Das Resultat dieser Messung ist die in Fig. 27 eingetragene Kurve 3. Sie ist nicht nach Erwarten ausgefallen, indem sich bei 30° eine negative Strömungsdoppelbrechung ergeben hat. Der Kurvenverlauf lässt auf micellaren Charakter schliessen. Im Vergleich mit der gleichkonzentrierten CCl_4-Lösung ist die Micellbildung in Tetralin bedeutend geringer. Trotz höherer Viskosität ist der Effekt nur etwa halb so gross.

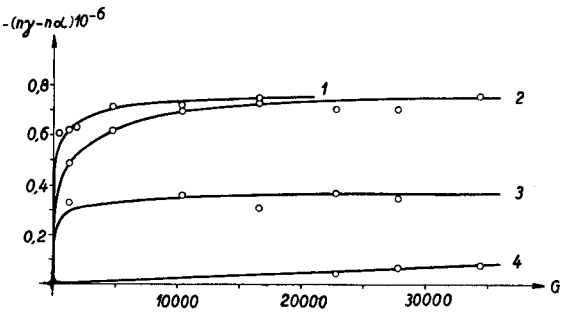


Fig. 27.

n_γ—n_α von Pinuswachslösungen in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln.

1. 5 %	Wachs	in	CCl_4	bei 20°	und	$\eta_t = 195$
2. 5 %	»	»	CCl_4	» 27°	»	$\eta_t = 175{,}6$
3. 5 %	»	»	Tetralin	» 30°	»	$\eta_t = 215{,}3$
4. 1 %	»	»	CCl_4	» 30°	»	$\eta_t = 109$

Die in Fig. 27 eingetragenen Kurven weisen alle auf den micellaren Lösungszustand hin, da bei gleicher Konzentration in den verschiedenen Lösungsmitteln keine Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Viskosität festzustellen ist. Wenn die Resultate mit denen der vorhergehenden Untersuchungen verglichen werden (z. B. Kurve 4 mit Kurve 3 der Fig. 26 und mit Kurve 3 der Fig. 7, wo der Effekt sogar trotz gerin-

gerer Viskosität und höherer Temperatur, die ja die Aggregate aufspaltet, noch bedeutend grösser ist), so geht daraus hervor, dass der Assoziationsgrad der Micelle im gleichen Lösungsmittel bei denselben Bedingungen beim Pinuswachs einen Mittelwert zwischen Karnauba- und Rizinuswachs einnimmt, der eher in der Nähe des schlecht kristallisierenden Rizinuswachses liegen dürfte. Die Abneigung zur Micellbildung beim Pinuswachs muss vielleicht den auf Seite 117 erwähnten Estoliden zugeschrieben werden.

Kurven 1 und 2 der Fig. 27 sind an zwei verschiedenen 5%igen Lösungen in CCl_4 bestimmt worden. Sie zeigen bei vermutlich gleichem Grad der Micellbildung normales Verhalten in Abhängigkeit von Viskosität und Temperatur, analog den besprochenen Ergebnissen der Karnaubawachskurven der Fig. 9. Auf ihre Diskussion soll deshalb nicht weiter eingegangen werden. Ihre Auslöschwinkel sind in Fig. 28 in Funktion des Gradienten aufgetragen.

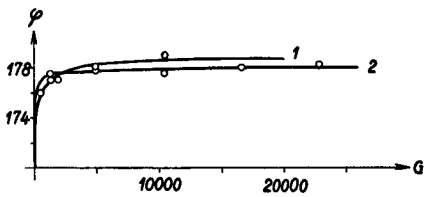


Fig. 28.
Auslöschwinkel φ für 5%ige Pinuswachslösungen in CCl_4 bei $\eta_t = 195$ und Untersuchungstemperatur 20° (Kurve 1); $\eta_t = 175{,}6$ und Temperatur 27° (Kurve 2).

Die Micellgrösse ist wahrscheinlich bei beiden Temperaturen dieselbe, der Unterschied der Auslöschrichtung von nur etwa 1° kann von der Viskositätsverschiedenheit herrühren.

b) In Metakresol.

Die m-Kresollösungen sollen in diesem Abschnitt gesondert behandelt werden, nicht etwa, weil sie von den andern Versuchen abweichende Resultate ergeben, sondern weil die Berechnung der verschiedenen Grössen aus den Messwerten wegen der starken Eigendoppelbrechung des m-Kresols komplizierter ist.

Metakresol wurde seiner hohen Viskosität wegen als Lösungsmittel herbeigezogen, trotzdem es sich vor allem für grosse Konzentrationen nicht besonders gut eignet. Schon aus diesen Gründen gelangten nur 1- und 2%ige Pinuswachslösungen zur Messung.

Die Strömungsdoppelbrechung.

Wie üblich wurde die Strömungsdoppelbrechung der Lösung durch Subtraktion der Apparatendoppelbrechung von der resultierenden Gesamtdoppelbrechung bei den betreffenden Tischstellungen für verschie-

dene Gradienten ermittelt (s. Frey-Wyssling und Weber, 1941).[1]

Die Sinuskurve s (für die Lösung) in Fig. 29 ergibt sich bei der graphischen Darstellung der α-Werte in Funktion des Winkels β' am Drehtisch. Aus ihrem Maximalwert α_s (maximale Phasendifferenz) lässt sich die Strömungsdoppelbrechung S durch Multiplikation mit der Apparatenkonstanten $0{,}0705 \cdot 10^{-6}$ für die Lösung errechnen (s. S. 126).

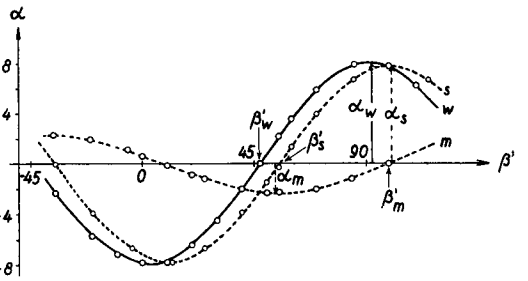


Fig. 29.
Ueberlagerung von negativer Strömungsdoppelbrechung von 2 % gelöstem Pinuswachs (*w*, gesucht) und positiver Eigendoppelbrechung des Lösungsmittels m-Kresol (*m*, messbar). Kurve *s* (messbar) ist die resultierende Strömungsdoppelbrechung der beiden Ueberlagerungen. α_w, α_m und α_s sind die entsprechenden Maximalamplituden; β'_w, β'_m und β'_s die entsprechenden Einschlusswinkel mit dem Analysator. An Stelle der Doppelbrechung sind die entsprechenden Kompensatorwinkel α aufgetragen worden. Untersuchungstemperatur 33°, Gradient 27 800.

In Fig. 29 ist ebenfalls der Verlauf der entsprechenden Sinuskurve für das Lösungsmittel m-Kresol (m) eingetragen. Wie man sieht, sind die Kurven s und m um zirka $\pi/4$ gegeneinander verschoben. Wenn

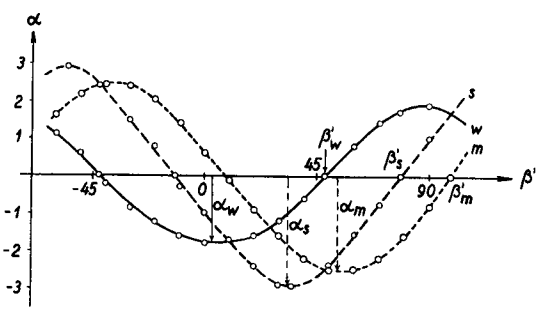


Fig. 30.
Kompensatorwinkel α in Abhängigkeit des Tischwinkels für eine 1%ige Pinuswachslösung in m-Kresol, Gradient 27 800, Untersuchungstemperatur 31°. Legende wie bei Fig. 29.

[1] Hier sei nur die Definition der verschiedenen Doppelbrechungen und ihre Zusammensetzung erwähnt:

Apparatendoppelbrechung A	= Spannungsdoppelbrechung der Fenster + Reflexionsdoppelbrechung des Spaltes (abhängig vom Brechungsindex der eingefüllten Lösung).
Strömungsdoppelbrechung S	= Eigendoppelbrechung der gelösten Partikel (gesucht) + Eigendoppelbrechung des Lösungsmittels + Formdoppelbrechung der Lösung als Mischkörper.
$S = \alpha_s \cdot 0{,}0705 \cdot 10^{-6}$	
Gesamtdoppelbrechung R (Resultante)	= Apparatendoppelbrechung + Strömungsdoppelbrechung.

man sich über die verschiedenen Schwingungsrichtungen dieser Sinuskurven s und m keine Rechenschaft gibt, könnte man bei der Berechnung der Phasendifferenz der gelösten Substanz den Fehler begehen, bei entgegengesetztem Vorzeichen einfach die Maximalamplitude α_m des Lösungsmittels von derjenigen α_s der Lösung abzuziehen, um α_w der gelösten Substanz zu erhalten, aus dem dann die Strömungsdoppelbrechung S (ihre Werte sind in Fig. 30 eingetragen) berechnet wird. Wie wir in unserer Arbeit gezeigt haben (Frey-Wyssling und Weber, 1941), lassen sich resultierende Sinuskurven durch gewöhnliche Addition oder Subtraktion der entsprechenden Ordinaten erhalten. Um von unseren Wachslösungen vorerst den Verlauf der Phasendifferenz der gelösten Wachspartikel in Abhängigkeit des Tischwinkels β' zu bekommen, muss von Kurve s Kurve m abgezogen werden; es resultiert Kurve w. Die Maximalamplitude α_w ist nun die richtige Grösse, aus der sich $n\gamma - n\alpha$ der Wachspartikel berechnen lässt. In Tabelle 9 ist die gemessene Doppelbrechung für die Lösung derjenigen der gelösten Substanz gegenübergestellt.

Tabelle 9.

Doppelbrechung für Lösung und gelöste Substanz von Pinuswachslösungen. $L = (n\gamma - n\alpha)10^{-6}$ für die Lösung, aus α_s berechnet. $W = (n\gamma - n\alpha)10^{-6}$ für das gelöste Wachs, nach den Fig. 29 und 30 konstruiert und berechnet.

Gradient	m-Kresol	1 % Pinuswachs		2 % Pinuswachs	
	$(n\gamma - n\alpha)10^{-6}$	L	W	L	W
1 300	—	0,106	—	0,508	—
4 870	0,0564	0,127	—0,099	0,529	—0,557
10 400	0,119	0,162	—0,113	0,543	—0,564
14 200	—	—	—	0,550	—
16 600	0,141	0,176	—0,127	0,543	—0,564
27 800	0,176	0,212	—0,141	0,550	—0,564

Für 1%ige Pinuswachslösungen (vgl. ebenfalls Fig. 30 und 34) ist die Strömungsdoppelbrechung der Lösung bei allen Gradienten grösser als diejenige der gelösten Substanz. Das kommt davon her, dass die Kurven s und m nur wenig phasenverschoben sind und α_m fast den Wert von α_s erreicht. Von der Strömungsdoppelbrechung der Lösung kann nicht gesagt werden, ob sie positiv oder negativ ist.

Bei 2%igen Lösungen (vgl. Fig. 29 und 33) sind alle erwähnten Unterschiede bedeutend grösser, Kurve m kann deshalb für die Strömungsdoppelbrechung der Lösung nicht so ausschlaggebend sein (dies kommt besonders in Fig. 33 gut zur Geltung) wie bei kleineren Konzentrationen (insbesondere auch wegen der Phasenverschiebung von zirka $\pi/4$).

Die Strömungsdoppelbrechungskurven für die Lösung, den Anteil der gelösten Wachspartikel und das Lösungsmittel sind für beide Konzentrationen in Fig. 31 zusammengestellt. Die Kurve für das m-Kresol sollte theoretisch eine Gerade sein. Bei höheren Gradienten sind wegen des Schleifens der Riemen die Tourenzahlen des Innenzylinders nicht mehr gewährleistet, die Werte fallen daher zu klein aus.

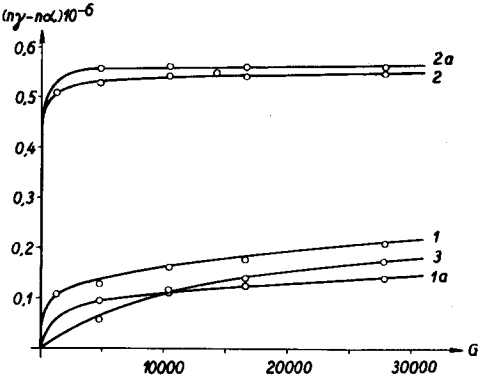


Fig. 31.
$n_\gamma - n_\alpha$ verschieden konzentrierter Pinuswachslösungen in m-Kresol. 2 *a*: Doppelbrechungsverlauf für 2 % gelöstes Wachs (negativ); 2: für 2%ige Wachslösung (Vorzeichen unbestimmt); 1 *a*: für 1 % gelöstes Wachs (negativ); 1: für die 1%ige Lösung (Vorzeichen unbestimmt); 3: für das Lösungsmittel m-Kresol (positiv). Alle Lösungen haben eine Viskosimeterdurchflusszeit $t_3 = 13{,}1$ Sek.

Der Auslöschwinkel.

Wie aus Fig. 4 hervorgeht, liegen alle ermittelten Winkel β'_s bei Rechtsrotation zwischen 3° und 48°, bei Linksrotation entsprechend im Intervall von 93° bis 48°. Fig. 32 zeigt, dass dies ebenfalls für die Winkel des m-Kresols zutrifft (Kurven 3r und 3l), nicht aber für die-

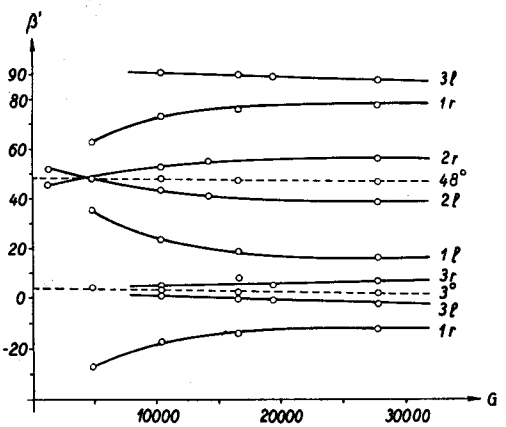


Fig. 32.
Auslöschwinkel β' für 1- und 2%ige Pinuswachslösungen in m-Kresol bei Links- und Rechtsrotation. 1*l* = Auslöschwinkel einer 1%igen Lösung bei Links-, 1*r* bei Rechtsrotation; 2*l* und 2*r* = entsprechende Auslöschwinkel für eine 2%ige Lösung, 3*l* und 3*r* diejenigen für das Lösungsmittel m-Kresol.

jenigen der Pinuswachslösungen (1% : 1r und 1l; 2% : 2r und 2l), wo es gerade umgekehrt ist. Die Berechnung von φ für das gelöste Wachs aus β'_s hat zu falschen Resultaten geführt (Werte φ_L in Tabelle 10).

Der wahre Auslöschwinkel für die gelösten Wachspartikel musste wegen der Eigendoppelbrechung des m-Kresols auf konstruktivem Wege ermittelt werden, wie es in den Fig. 29 und 30 angegeben ist. Er lässt sich aus dem Schnittpunkt der erhaltenen neuen Sinuskurve w mit der Abszissenachse wie folgt berechnen :

$$\varphi = \beta'_w + 132^\circ \text{ (für optisch negative Substanzen).}$$

Tabelle 10.

Auslöschwinkel für Pinuswachslösungen bei verschiedenen Gradienten von Lösungsmittel, Lösung und gelöster Substanz.

Gradient	Metakresol			1 % Pinuswachs			2 % Pinuswachs		
	β'_s	φ_L	φ	β'_s	φ_L	φ	β'_s	φ_L	φ
1 300	—	—	—	—	—	—	46	178	178
4 870	—	—	—	63	195	177	48,5	180,5	178
10 400	4,5	46,5	46,5	73	205	178	52,5	184,5	179
14 200	—	—	—	—	—	—	55	187	—
16 600	8	50	50	76	208	180	54	186	179
27 800	8,5	50,5	50,5	77,5	209,5	180	56	188	179,5

β'_s = Winkel am Drehtisch beim Auslöschen der Lösung; sie beziehen sich auf die Polarisatoren.
φ_L = Auslöschwinkel der Lösung (bezogen auf Apparatenradius), berechnet nach $\varphi_L = \beta'_s + 42^\circ$ (bei positiver Doppelbrechung), oder $\beta'_s + 132^\circ$ (bei negativer Doppelbrechung).
φ = richtiger Auslöschwinkel für das gelöste Wachs. $\varphi = \beta'_w + 132^\circ$.

Die Tabelle zeigt, dass die Abweichungen der Winkel φ_L vom wahren Auslöschwinkel φ des gelösten Wachses mit steigendem Gefälle zunehmen und bei der kleinen Konzentration (1% Pinuswachs) am grössten sind (vgl. in Fig. 30 die starke Abweichung der Kurve w von der Kurve s). Eine Erklärung dafür geben die Fig. 33 und 34. Die Auslöschwinkel und die Grössen der Doppelbrechung sind den Werten der 1%igen. respektive der 2%igen Pinuswachslösung für den Gradienten 27 800 entnommen. Zur Darstellung der Grössen der Gangunterschiede sind die Längen der Maximalamplituden a_m, a_s und a_w verwendet worden. Bei kleinem a_w und relativ grossem a_m (Fig. 34) weicht der Winkel φ_{L2} von 180° beträchtlich ab und strebt dem Wert von 225° zu. Der Winkel φ_{L2} nimmt bei unseren beiden Pinuswachslösungen mit steigendem Gradienten zu, da a_m im Verhältnis zu a_w viel stärker anwächst, da a_w schon bei kleinen Gradienten den Maximalwert erreicht. (Siehe die entsprechenden, für Micelle typischen Doppelbrechungskurven in Fig. 31.)

Als Endergebnis der Untersuchungen in m-Kresol resultiert, dass das Pinuswachs ebenfalls in Form von Micellen in Lösung geht, also

negative Strömungsdoppelbrechung liefert (Fig. 31) und dementsprechend Auslöschwinkel in der Nähe von 180° ergibt (Tabelle 10).

Die Vermutung, die negative Strömungsdoppelbrechung könnte von gerichteten negativen Pinuswachsmolekülen herrühren, ist naheliegend.

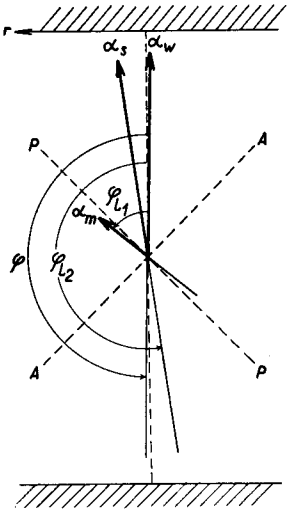


Fig. 33.

Grösse der Gangunterschiede und Auslöschrichtung des Lösungsmittels (α_m; $\varphi_{L_1} = 50{,}5°$), der Lösung (α_s; $\varphi_{L_2} = 188°$) und der gelösten Substanz (α_w; $\varphi = 179{,}5°$) einer 2%igen Pinuswachslösung durch Vektoren dargestellt. Die Werte sind der Fig. 29 entnommen. A—A = Schwingungsrichtung des Analysators, P—P des Polarisators. r = Drehrichtung des Innenzylinders bei Rechtsrotation.

Dagegen sprechen aber erstens die Tatsache, dass m-Kresol für dieses Wachs ein schlechtes Lösungsmittel ist, zweitens der grosse Auslöschwinkel von 180° und drittens die der Konzentration in keinem Masse symbat gehende Zunahme der Doppelbrechungswerte (Fig. 31) bei gleicher Viskosität der Lösungen.

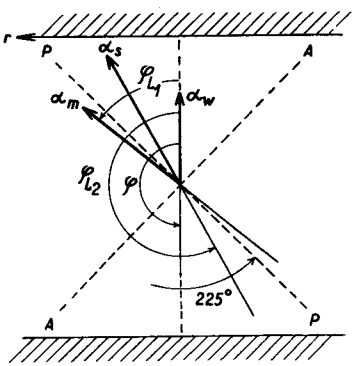


Fig. 34.

Grösse der Gangunterschiede und Auslöschrichtung des Lösungsmittels ($\varphi_{L_1} = 50{,}5°$), der Lösung ($\varphi_{L_2} = 209{,}5°$) und der gelösten Substanz ($\varphi = 180°$) einer 1%igen Pinuswachslösung. Die Werte sind der Fig. 30 entnommen. Legende wie bei Fig. 33.

7. Phragmiteswachs.

Der Chemismus des Schilfwachses ist nicht bekannt. Es wird vermutet, dass ihm analog dem schon untersuchten Zuckerrohrwachs ebenfalls Fettbestandteile beigemengt sind.

Die Ergebnisse der strömungsoptischen Untersuchung sind in Fig. 35 zusammengestellt.

Das Verhalten der beiden 1%igen Schilfwachslösungen ist analog dem früher beschriebenen für die Karnaubawachslösungen der Fig. 15.

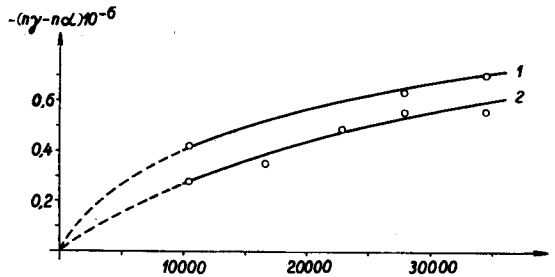


Fig. 35.
$n\gamma - n\alpha$ 1%iger Phragmiteswachslösungen in verschiedenen Lösungsmitteln. 1 : Lösungsmittel Toluol, Temperatur 25°, $\eta_t = 66{,}5$. 2 : Lösungsmittel CCl_4, 25°, $\eta_t = 111{,}2$.

Aus dem Kurvenverlauf und der Grösse ihrer Werte lässt sich einwandfrei auf micellare Lösungen schliessen. Die Stärke der Strömungsdoppelbrechung lässt sich mit denjenigen von Pinus- und Rizinuswachs vergleichen.

Die Auslöschwinkel liegen in der Nähe von 180°; sie sind der kleinen messbaren Effekte wegen nicht genau bestimmbar.

Während bei Karnaubawachs durch langsames Senken der Temperatur die Micellbildung entsprechend gesteigert werden konnte, lässt sich dieser Versuch mit Schilfwachs nicht durchführen. In der Strömungstrommel gelangte eine 3%ige Lösung in CCl_4 zur Untersuchung. Da die negativen Werte nicht wesentlich höher waren als die der 1%igen Lösung in CCl_4, wurde versucht, die Temperatur solange langsam zu senken, bis die Lösung bei erhöhtem Grad der Micellbildung gut messbare Werte liefert. Die Temperaturerniedrigung wurde äusserst langsam vorgenommen und die Grösse des Sénarmont-Winkels ständig kontrolliert. Von 30° C bis 25° C war bei ein und demselben Gradienten überhaupt keine Zunahme zu konstatieren. Erst bei 24,5° begann die negative Doppelbrechung rapid zuzunehmen. Die Micellbildung ist so plötzlich und in einem solchen Masse vor sich gegangen, dass nachher wegen der Depolarisation des Lichtes, verursacht durch die bereits mikroskopisch sichtbaren Micelle, der Effekt nicht mehr gemessen werden konnte. Vermehrte Micellbildung bei diesem Wachs findet also erst kurz vor der vollständigen Auskristallisation statt.

V. Struktur der von den Pflanzen ausgeschiedenen Wachse.

Nachdem nun die Optik der Wachsmoleküle bekannt ist und die chemischen Analysen uns einigermassen über die Bestandteile Aufschluss gegeben haben, kann jetzt versucht werden, den Bauplan für die teilweise mit bestimmten Formen versehenen Ausscheidungsprodukte

im submikroskopischen Gebiete festzustellen. Wohl sind die Pflanzenwachse chemisch sehr uneinheitliche Körper, doch setzen sie sich weitaus zum grössten Teil aus stäbchenförmigen Molekülen zusammen, die, nach einem bestimmten Bauplan geordnet, sich zu kristallähnlichen Gebilden vereinigen (z. B. Stäbchen oder Schüppchen), die sich optisch weitgehend wie Kristalle verhalten. Diese Wachsprodukte dürfen jedoch nicht, wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, als Kristalle im engern Sinne des Wortes bezeichnet werden, da echte Kristalle definitionsgemäss nicht nur anisotrop, sondern auch homogen sein müssen. Der Begriff der Homogenität, der verlangt, dass gleiche und gleichorientierte Teile weder in physikalischer noch in chemischer Hinsicht Unterschiede aufweisen, ist auf diese Bildungen nicht anwendbar. Für die Anordnung der einzelnen Komponenten im Bauplan sind nur die vier Grundkörper : Ester, Fettsäuren, Alkohole und Kohlenwasserstoffe herangezogen worden.

Die Körnchenüberzüge sind in unversehrtem Zustande isotrop, über ihre submikroskopische Struktur lässt sich deshalb nichts aussagen. Es muss eine regellose Molekülgruppierung angenommen werden. Auch die Strömungsversuche haben gezeigt, dass die Micellbildung speziell der Wachse der Körnchenüberzüge in allen Lösungsmitteln sehr gering ist. Beim Pinuswachs können dafür vielleicht die Estolide verantwortlich gemacht werden. Auch die vermuteten zyklischen Verbindungen und verzweigten Ketten werden beim Rizinuswachs nicht so leicht zur Aggregation neigen. Es darf jedoch nicht angenommen werden, dass die Wachse der Körnchenüberzüge keinen kristallinen Charakter besitzen. Wiesner (1876) schreibt den Wachskörnchen Sphärokristallstruktur zu, da die Wachse häufig aus ihren Lösungen in derartige Formen auskristallisieren. Pinus- und Rizinuswachse geben tatsächlich aus der Schmelze und aus Lösungen negative Sphärite, das letztere ebenfalls stark doppelbrechende negative Nadeln (s. Tabelle 2). Kristallformen werden eben nur unter ganz besonderen Bedingungen entstehen, die auf der Pflanze beim Bildungsprozess der Ueberzüge nicht erfüllt sind. Möglicherweise geht bei den Körnchenüberzügen die Auskristallisation auf dem Blatt zu rasch vor sich, so dass keine bestimmten Formen mit gerichteten Molekülen entstehen können. Vielleicht macht sich auch der Einfluss der Blattoberfläche, der wohl auch eine gewisse Rolle bei der Bildung der Ueberzüge zukommt, zu wenig geltend.

Von allen untersuchten Wachsbildungen ist das anisotrope Verhalten bei den *Stäbchenüberzügen* am ausgeprägtesten und leichtesten feststellbar. Ihre Form hat Wiesner (1876) zu der Vorstellung der kristallinen Bildungen veranlasst. Wird ein Wachsstäbchen des Schilfüberzuges, wie sie in zahlreichen Lehrbüchern abgebildet (z. B. Molisch, 1922) oder von De Bary (1871) für das Zuckerrohrwachs gezeichnet worden sind, unter einem Polarisationsmikroskop in 45°-Stel-

lung zu den Nicols und parallel zu $n\gamma'$ eines eingeschobenen Gipsblättchens (Rot 1. Ordnung) gebracht, so zeigt es die gelbe Subtraktionsfarbe. $n\gamma$ der das Stäbchen aufbauenden Moleküle muss also rechtwinklig zur Stäbchenlängsachse verlaufen. Da für die untersuchten Wachsmoleküle positive Eigendoppelbrechung festgestellt worden ist, so müssen sie in den zylindrischen Wachsstäbchen radial angeordnet sein (Fig. 36 a). Im Querschnitt gäbe ein solches Stäbchen im Polarisationsmikroskop das Bild eines positiven Sphäriten, wie sie für dieses Wachs auch beim Auskristallisieren aus CCl_4-Lösungen gefunden worden sind (siehe Tabelle 2).

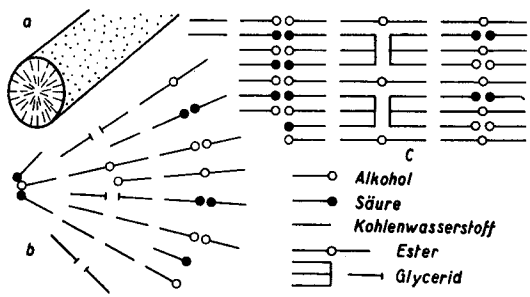


Fig. 36.
Bauplan der Stäbchen des Schilfwachsüberzuges.
a) Radiale Anordnung der Bausteine im Wachsstäbchen.
b) Stäbchenquerschnitt.
c) Radialschnitt.

Versucht man nun, einen Bauplan über die Anordnung der einzelnen Bausteine zu entwerfen, so kommt man in Verlegenheit, da weder der Chemismus, noch das Mischungsverhältnis der verschiedenen Komponenten zueinander genau bekannt sind. Der schematische Aufbau, wie ihn die Fig. 36 b und c zeigen, beruht deshalb zum grossen Teil auf einer Hypothese; nur die Richtung, die die Moleküle einnehmen, kann mit Sicherheit bestimmt werden. Beim Schilfwachs war es beim Entwerfen des submikroskopischen Bauplanes der Stäbchen notwendig, auch der Vermutung Rechnung zu tragen, dass das Wachs ähnlich wie das chemisch analysierte Zuckerrohrwachs, mit Fettbestandteilen vermengt sei. Neben den vier Grundkörpern, zu denen sich natürlich noch mehrere gesellen werden, sind daher auch noch die Glyceride (Ester des Glycerins) als Vertreter für den Fettanteil eingezeichnet worden. Die verschiedenen Aufbauelemente können natürlich auch untereinander vertauscht sein, doch stets so, dass die hydrophilen Gruppen oder Bezirke des Moleküls einerseits und die lipophilen Ketten anderseits einander benachbart sind. Nur nach diesen Gesichtspunkten ist die Verteilung der mengenmässig unbekannten Bauelemente vorgenommen worden.

Wesentlich einfacher gestalten sich die Verhältnisse für die Wachsschüppchen der *Krustenüberzüge*. Sowohl die konoskopische, als auch die gewöhnliche polarisationsoptische Untersuchung haben ergeben, dass

die Moleküle rechtwinklig zur Plättchenoberfläche stehen, wie dies Fig. 37 zeigt (vgl. Schmidt, 1938, S. 639). Bringt man die von oben gesehen isotropen Wachsschüppchen in eine schiefe Lage, so entsteht blaue Additionsfarbe, wenn die Projektion der Molekülketten auf die Drehtischebene parallel mit $n\gamma'$ des eingeschobenen Gipsblättchens verläuft.

Da die Chemie des Karnaubawachses unter den Wachsen der Krustenüberzüge am besten bekannt ist, ferner auch Angaben über das Mischungsverhältnis vorliegen, soll nur für die Schüppchen dieses Wachses versucht werden, eine Verteilung der Bausteine anzugeben; für

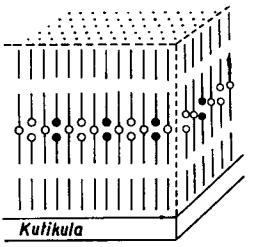


Fig. 37.
Bauplan der Wachsschüppchen der Krustenüberzüge. Legende wie bei Fig. 36.

alle andern Schüppchen bleibt jedoch die Richtung der Moleküle dieselbe. Eine Störung in der regelmässigen Anordnung der Bausteine im Schüppchen lässt sich dort erkennen, wo die Wachskruste mit den Schliesszellen der Spaltöffnungen in Berührung kam. Die in diesem Gebiet körnig erscheinenden Partien sind wahrscheinlich auf das Oeffnen und Schliessen der Schliesszellen zurückzuführen. Im Wachsüberzug bleiben kleine Lücken frei, die der Grösse der Spaltöffnungen entsprechen; im übrigen Teil lässt sich meistens ein deutlicher Abdruck (Negativ) der Epidermiszellen erkennen.

VI. Schlussbetrachtungen.

Die Strömungsuntersuchungen haben uns einen wichtigen Einblick in die äusserst komplexe Natur der Pflanzenwachse vermittelt und über viele Eigenschaften, die man nicht erwartet hätte, Aufschluss gegeben.

Die polydispersen Lösungen der stark uneinheitlichen Wachse, von denen wahrscheinlich nicht zwei Typen die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, haben zunächst zu grossen Schwierigkeiten in der Deutung der Ergebnisse geführt. Am Schluss der Untersuchungen lassen sich jedoch die Resultate deutlich überblicken, und so kann für spätere Versuche, deren es bis zur restlosen Aufklärung aller für die Pflanzenphysiologen wichtigen Fragen noch mehrerer bedarf, vor allem mit dem Auftreten von micellaren Lösungen gerechnet werden. Um ein richtiges

Bild und vergleichbare Resultate für die Doppelbrechung der Pflanzenwachse zu erhalten, sollten die Wachse in geschmolzenem Zustand untersucht werden. Für diese Untersuchungen kommt der hohen Schmelzpunkte wegen die Strömungstrommel kaum in Frage. Die Strömungsresultate der Lösungen mit unbestimmtem Assoziationsgrad der Micelle erlauben vorerst noch nicht, fehlerfreie quantitative Angaben über die Optik der Pflanzenwachse zu machen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche ist nur innerhalb bestimmter Fehlergrenzen möglich. Es hat sich gezeigt, dass z. B. die Doppelbrechung zweier verschiedener gleichkonzentrierter Lösungen bei gleichen Bedingungen und Gradienten innerhalb einer gewissen Grenze verschieden gross ausfallen kann, je nach der Rotationsdauer, der die Wachslösungen vorher ausgesetzt waren. Es kann also bei gleichen Bedingungen sowohl der Assoziationsgrad der Micelle als auch die Zusammensetzung der Wachssubstanz verschieden sein. Da die Wachse Gemische verschiedener Bestandteile sind, ist beim Abwägen kleiner Mengen nicht stets die Garantie vorhanden, dass das Mischverhältnis der verschiedenen Wachskomponenten für die Zubereitung aller Lösungen dasselbe ist. Für die Untersuchung der Optik der verwendeten Wachse in Hinsicht auf den Ausscheidungsprozess bei der Pflanze sind die vorliegenden qualitativen Ergebnisse jedoch ausreichend. Es soll nun nochmals versucht werden, auf dieses Problem zurückzugehen und die Möglichkeit einer Durchdringung der Epidermiswände der Moleküle in gelöstem Zustand in den Vordergrund zu rücken.

Der Bildungsort der Wachse ist nicht sicher bekannt. Theoretisch gibt es drei Möglichkeiten : 1. die Endprodukte der Wachsbildung entstehen auf der Oberfläche der Kutikula, 2. unterwegs auf der Wanderung durch die Membran und 3. im Zellumen selbst. Eine extrazelluläre Wachsbildung dürfen wir wohl von vornherein ausschliessen, da es sich gewiss um Reaktionen im pflanzlichen Stoffwechsel handelt, die mit Enzymen als Katalysatoren vor sich gehen. Versuche, Wachs im Zellinhalt der Epidermiszellen festzustellen, hat Pohl (1928) mit Färbemethoden mit Sudan III versucht, jedoch ohne eindeutige Resultate zu erhalten. Auch nach den neuesten röntgenographischen Untersuchungen von Gundermann, Wergin und Hess (1937) kann nichts ausgesagt werden, ob im Protoplasma schon Wachs als solches vorhanden ist oder nicht. Chibnall und Piper (1934) nehmen an, dass in der Fettphase des Protoplasmas mit grosser Wahrscheinlichkeit Produkte von niedrigerem Schmelzpunkt, geringerer Viskosität und grösserer Löslichkeit entstehen und nach aussen in die oberflächlichen Zellen diffundieren, wo sie vollständig gesättigt werden. Solche Substanzen mögen die ungesättigten Säuren darstellen oder vielleicht Produkte mit kürzeren Ketten, aus denen die Wachse auf normalem Wege entstehen

können. Es ist also wahrscheinlich, dass das Wachs in verschiedenen Stufen und nicht auf einmal entsteht. Beim Eintritt in die Membran braucht die Wachsbildung nicht ganz abgeschlossen zu sein. Die Wachse werden jedoch so weit vorgebildet sein, dass bis zur endgültigen Ablagerung nur noch geringe Reaktionen stattfinden müssen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob diese Wachsstoffe durch speziell für sie vorhandene mikroskopisch sichtbare Poren an die Oberfläche gelangen, oder ob noch eine andere Möglichkeit besteht. Nach meiner Auffassung ist es sehr wohl möglich, dass das Wachs in einer Art gelöstem Zustand ein natürliches, submikroskopisches Kapillarensystem, wie es von Frey-Wyssling (1938) für die Faserzellwände mit Durchmessern bis zu 100 Å nachgewiesen worden ist, benutzt, um so als diffuse Bildung an die Oberfläche der betreffenden Organe zu gelangen. Aus dieser Wachsmasse würden dann die verschiedenen Formen der Ueberzüge auf dem Wege der Kristallisation entstehen, wobei für die Form nicht nur der chemischen Zusammensetzung, sondern auch der Art des Lösungsmittels und der Beschaffenheit der Blattoberfläche eine gewisse Bedeutung zukommen würde. Schmidt (1939) spricht sich ebenfalls für eine orientierende Wirkung der Unterlage bei der Einlagerung von Wachs in Form von optisch negativen Wachsstäbchen in das Lumen gewisser Haare aus. Die Kristallisierversuche aus Lösungen (Resultate siehe in Tabelle 2) sowie die Strömungsversuche haben die leichte Kristallisierbarkeit der Pflanzenwachse erwiesen. Es ist ferner bekannt, dass das Coperniciawachs bei der Ausscheidung auf der Pflanze einen angenehmen Geruch besitzt. Dieser könnte vermutlich von einer verdunstenden Lösungsflüssigkeit herrühren.

Zur endgültigen Lösung des Ausscheidungsproblems müssen noch zahlreiche andere Versuche gemacht werden. Die Kenntnis der Optik der Wachse und ihrer Ueberzüge lässt jedoch die Entstehung der fertigen Stäbchen durch Austritt aus mikroskopischen Poren als unwahrscheinlich erscheinen, da die Moleküle in den Stäbchen rechtwinklig zu ihrer Längsachse stehen und nicht anzunehmen ist, dass beim Durchtritt durch die Zellwand die Moleküle quer zu der Bewegungsrichtung stehen. Eine Umgruppierung auf dem Wege der Kristallisation muss daher auf der Pflanzenoberfläche als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

VII. Zusammenfassung.

Als Untersuchungsmaterial für die Bestimmung der Optik der Wachsmoleküle dienten als Vertreter für die Körnchenüberzüge Pinus- und Rizinuswachs, für die Stäbchenüberzüge Phragmiteswachs und für die Krustenüberzüge käufliches Karnaubawachs, Karnaubawachsschüppchen, Crassula- und Opuntiawachs. Als Vergleichssubstanz zu den pflanzlichen Krustenüberzügen wurde das Bienenwachs untersucht.

Nach der *konoskopischen* Untersuchung sind die Wachsmoleküle optisch positiv in bezug auf die Längsachse. Die *Ausstriche* der verschiedenen Wachse sind zum Teil positiv, zum Teil negativ, in seltenen Fällen isotrop. Sie geben keine eindeutigen Resultate für den optischen Charakter der Moleküle.

An verschiedenen chemisch verwandten Stoffen einheitlicher Wachsbausteine resultierte für die Moleküle positive *Strömungsdoppelbrechung*. Aus Analogiegründen zu diesen Stoffen ist anzunehmen, dass sich die unverzweigten Wachskomponenten optisch gleich verhalten.

Auch bei einer 20%igen molekularen Rizinuswachslösung in Toluol ist die positive Eigendoppelbrechung der Wachsmoleküle festgestellt worden. Andere Lösungsmittel lieferten dagegen micellare Lösungen mit negativen Effekten.

Mit dem Strömungsverfahren konnte bewiesen werden, dass alle Pflanzenwachse in geeigneten Lösungsmitteln in Form von optisch negativen Micellen in Lösung gehen, in denen die Moleküle rechtwinklig zur Micellachse stehen. Der bei tiefen Temperaturen äusserst geringfügige Anteil molekular gelösten Wachses steht mit den Micellen im Gleichgewicht, dessen Lage vor allem von dem Lösungsmittel, von der Konzentration und der Temperatur abhängt. Die Micelle dieser polydispersen Wachslösungen sind vermutlich plättchenförmig. Ihre Auslöschwinkel nähern sich bei hohen Gradienten dem Maximalwert von 180°.

Die Wachsmoleküle der Krusten- und Stäbchenüberzüge gehen äusserst leicht Aggregatbildungen ein.

Eine Strukturänderung der Partikel in Form von Micellneubildung und Micellzusammenlagerung konnte während der Rotation bei äusseren konstanten Bedingungen verfolgt werden. Hysteresisähnliche Kurven ergaben sich in verschiedenen Lösungsmitteln, sowohl für einzelne Gradienten, als auch für den Gesamtverlauf der Doppelbrechung und des Auslöschwinkels in Funktion des Gefälles. Diese Resultate liefern erneut einen Beweis für die äusserst grosse Empfindlichkeit der Strömungsdoppelbrechungsmethode.

Bienenwachs liefert im Gegensatz zu den untersuchten Pflanzenwachsen in den üblichen Lösungsmitteln positive Strömungsdoppel-

brechung. Die Kurven lassen auf polydisperse Systeme mit optisch positiven Partikeln schliessen, die bei wachsender Tourenzahl und mechanischer Beanspruchung teilweise aufgespalten werden.

Der Charakter der Strömungsdoppelbrechung und die Auslöschwinkel müssen nach einem besonderen Verfahren bestimmt werden, wie es für Pinuswachslösungen in m-Kresol beschrieben worden ist, falls das Lösungsmittel starke Eigendoppelbrechung aufweist.

Auf Grund der gewonnenen optischen Kenntnisse der Wachsbausteine wird versucht, einen Bauplan für die submikroskopische Struktur der verschiedenen Wachsüberzüge zu entwerfen. Ferner wird kurz die Möglichkeit einer Durchdringung der Wachse durch die Epidermiszellwände in gelöstem Zustand diskutiert. Die verschieden geformten Ueberzüge sind als die Kristallisationsprodukte der auf die Epidermis ausgeschiedenen Wachsmassen zu betrachten.

Der für die strömungsoptischen Untersuchungen verwendete neue Apparat sowie dessen Eichung sind kurz beschrieben worden. Einige Angaben sollen die Literatur über die Messmethodik der Strömungsdoppelbrechung ergänzen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Frey-Wyssling im Pflanzenphysiologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich vom Mai 1939 bis April 1941 ausgeführt. Für die vielseitigen Anregungen und die stete Hilfsbereitschaft, die mein hochverehrter Lehrer mir bei der Ausführung dieser Arbeit immer hat zuteil werden lassen, sei es mir an dieser Stelle gestattet, ihm den herzlichsten Dank auszusprechen.

Literaturverzeichnis.

Ambronn, H., 1889. Das optische Verhalten und die Struktur des Kirschgummis. Ber. d. dtsch. bot. Ges. **7,** 111.

— H., und Frey, A., 1926. Das Polarisationsmikroskop. Leipzig. S. 63.

De Bary, A., 1871. Ueber die Wachsüberzüge der Epidermis. Bot. Ztg. **29,** 128, 566.

Bechhold, H. und Neuschloss, S. M., 1921. Ultrafiltrationsstudien an Lecithinsol. Kolloid-Z. **29,** 81.

Boehm, G., 1935. Ueber die Form der Micellen des Stromaeiweisses. Biochem. Z. **282,** 32.

— G., 1939. Methodik der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung. Handb. d. biol. Arbeitsmeth. (E. Abderhalden), Abt. II, Teil 3, 3939.

— G., 1940. Ueber das strömungsoptische Verhalten von Glykogenlösungen. Verh. d. Vereins d. Schweizer Physiologen. Jan. 1940.

— G. und Signer, R., 1931. Ueber die Strömungsdoppelbrechung von Eiweisslösungen. Helv. chim. acta **14,** 1370.

Bougault et Bourdier, 1908. Sur les cires des Conifères. C. r. Ac. Sci. Paris, **147,** 1311.

De Candolle, 1833. Regeneration des Wachsüberzuges bei Früchten. Bd. I, S. 198. Stuttgart und Tübingen.

Chibnall and Piper, 1934. The metabolism of plant and insect waxes. Biochem. Journ. Cambridge, **28,** 2209.

Chibnall, A. C., Piper, S. H., Pollard, A., Williams, E. F. and Sahai, P. N., 1934. The constitution of the primary alkohols, fatty acids and paraffins present in plant and insect waxes. Biochem. Journ. Cambridge, **28,** 2189.

Dous, E., 1927. Ueber Wachsausscheidungen bei Pflanzen. Bot. Archiv. **19,** 461.

Freundlich, H., 1932. Kapillarchemie, S. 901. Leipzig.

— und Gann, 1915. Internat. Z. f. phys.-chem. Biol. **2,** 1.

— H., Stapelfeldt, F. und Zocher, H., 1924. Quantitative Untersuchungen am Vanadinpentoxydsol. I. Die Strömungsanisotropie. II. Das Wirbelkreuz. Z. physik. Chem. **114,** 161, 191.

Frey-Wyssling, A., 1935. Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen. Berlin.

— -Wyssling, A., 1935a. s. Jaccard, P. und Frey-Wyssling, A.

— -Wyssling, A., 1938. Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Berlin.

— -Wyssling, A. und Weber, E., 1941. Messung der Strömungsdoppelbrechung bei grosser Apparatendoppelbrechung. Helv. chim. acta **24,** 278.

Grün, A., 1925. Analyse der Fette und Wachse. Bd. I. Berlin.

— A. und Halden, W., 1929. Analyse der Fette und Wachse. Bd. II. Berlin.

Guggisberg, H., 1940. Neutralsalzeinfluss auf den Lösungszustand von Casein. Diss. Bern.

Gundermann, Wergin und Hess, 1937. Ueber die Natur und das Vorkommen der Primärsubstanz in den Zellwänden der pflanzlichen Gewebe. Ber. d. dtsch. chem. Ges. **70,** 517.

Halle, F., 1931. Röntgenographische Messungen homologer normaler Polymethylenverbindungen in orientiert kristallisierter Schicht. Kolloid-Z. **56,** 77.

Jaccard, P. und Frey-Wyssling, A., 1935a. Recherches comparatives sur la production de résine chez les pins scandinaves et chez les pins indigènes. 2. Teil, Untersuchungsergebnisse. Mitt. d. schweiz. Anstalt f. d. forstl. Versuchswesen **19,** 11.

Krausse, W., 1925. Einige Beiträge zur Kenntnis des optischen Verhaltens der Tonerdefasern. Kolloidchem. Beih. **21,** 282.

Krueger, E., 1924. Versuche zur Kenntnis der Doppelbrechung in strömenden Flüssigkeiten. Z. physik. Chem. **109,** 438.

Kundt, 1881. Wiedem. Annalen **13,** 110.

Loewe, S., 1912. Die Eigenschaften von Lipoidlösungen in organischen Lösungsmitteln. Biochem. Z. **42,** 207.

Meyer, K. H. und Mark, H., 1930. Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig.

— M., 1938. Die submikroskopische Struktur der kutinisierten Zellmembranen. Protoplasma **29,** 552.

Molisch, H., 1922. Anatomie der Pflanze. Jena.

Müller, A., 1927. An X-ray investigation of certain long-chain compounds. Proc. Roy. Soc. London (A) **114,** 542.

Münter, 1868. Die Rohstoffe und Fabrikate aus Palmen auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1867. Flora **51,** 44.

Niggli, P., 1924. Lehrbuch der Mineralogie. Berlin.
Nitschmann, H., 1938. Strömungsdoppelbrechung und Viskosität von Na-Caseinatlösungen und ihre Beeinflussung durch Neutralsalze. Helv. chim. acta **21,** 315.
Opderbeck, F., 1937. Ueber den Lösungszustand azetylierter Zellulose. Diss. Bonn.
Pallmann, H., 1931. Ueber Hydratation und Quellung. Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. Zürich **76,** 16.
Pohl, F., 1928. Ueber die physikalische Beschaffenheit des Wachses bei seinem Erscheinen auf der Epidermis. Planta **6,** 526.
Renner, O., 1907. Ueber Wachsdrüsen auf den Blättern und Zweigen von Ficus. Flora **97,** 24.
Rousseau, R., 1925. Les cires, en particulier les cires végétales. Trav. d. Lab. d. mat. méd. **16,** troisième partie.
Schmidt, W. J., 1938. Polarisationsoptische Analyse des submikroskopischen Baues von Zellen und Geweben. Handb. d. biol. Arbeitsmeth. (E. Abderhalden), Abt. V, Teil 10, 435—665.
— W. J., 1939. Ueber das Vorkommen von Wachs im Lumen der Chitinhaare von Bombus. Zoolog. Anzeiger **128,** 270.
— W. J., 1940. Neuere polarisationsoptische Arbeiten auf dem Gebiete der Biologie. Protoplasma **34,** 250.
Schulz, G. V., 1937. Ueber die Verwendbarkeit des Ostwald-Viskosimeters für die Bestimmung hoher Molekulargewichte. Z. Elektrochem. **43,** 479.
Signer, R., 1930. Ueber die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide. Z. physik. Chem. (A) **150,** 257.
— R., 1936. The molecular weight of polystyrenes and the shape of the molecules in solutions. Trans. Farad. Soc. **32,** 296.
— R. und Gross, H., 1933. Ueber die Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen der Molekülkolloide. Z. physik. Chem. (A) **165,** 161.
— R. und Sadron, Ch., 1936. Ueber eine Deformation gelöster Polystyrolmolekeln beim Strömen. Helv. chim. acta **19,** 1324.
Staudinger, H., 1938. Ueber die Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Verbindungen. Chemiker-Ztg. **62,** 749.
— H., 1940. Organische Kolloidchemie. Braunschweig.
Taylor, G. J., 1923. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **223,** 289.
Thiessen, P. A., 1931. Der Aufbau des Gerüstes bei der Sol-Gelumwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen. Z. physik. Chem. **156,** 457.
— P. A. und Spychalski, R., 1931. Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen. Z. physik. Chem. (A) **156,** 435.
— P. A. und Triebel, E., 1931. Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von Na-Oleat. Z. physik. Chem. (A) **156,** 309.
Treviranus, L., 1838. Physiologie der Gewächse. Bd. II. S. 42, Bonn.
Tschachmachtschian, H., 1932. Ueber die von H. W. Kranz beschriebenen Kristallbildungen im Innern der roten Blutkörperchen. Z. Zellf. u. mikr. Anat. **15,** 120.
Vorländer, D. und Kirchner, U., 1930. Die mechanische Doppelbrechung der Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt. Z. physik. Chem. **152,** 47.
— D. und Walter, R., 1925. Die mechanisch erzwungene Doppelbrechung der amorphen Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt. Z. physik. Chem. **118,** 1.

Weber, H. H., 1934. Die Muskeleiweisskörper und der Feinbau des Skelettmuskels. Ergebn. d. Physiol. **36,** 128.

Wiesner, J., 1871. Beobachtungen über die Wachsüberzüge der Epidermis. Bot. Ztg. **29,** 769.

— J., 1876. Ueber die kristallinische Beschaffenheit der geformten Wachsüberzüge pflanzlicher Oberhäute. Bot. Ztg. **34,** 225.

Wolf, K. L., Dunken, H. und Merkel, K., 1940. Ueber Uebermolekülbildung. Z. physik. Chem. (B) **46,** 287.

Zocher, H., 1921. Ueber Sole mit nichtkugeligen Teilchen. Z. physik. Chem. **98,** 293.

Zsigmondy, R., 1925. Kolloidchemie, 5. Aufl. Teil II, S. 166. Leipzig.

Curriculum vitae.

Am 7. Februar 1915 wurde ich, Ernst Weber, Bürger von Schmiedrued (Aargau), in Birrwil geboren. In Niederlenz besuchte ich die Gemeindeschule, in Lenzburg die Bezirksschule und anschliessend während 3½ Jahren die Oberreal-Abteilung der Aargauischen Kantonsschule in Aarau. Nach bestandener Maturität im Herbst 1934 trat ich in die naturwissenschaftliche Abteilung der E. T. H. ein und erhielt im Frühjahr 1939 das Diplom als Naturwissenschafter in botanisch-zoologischer Richtung. Anschliessend begab ich mich zur Vorbereitung der Dissertation ein halbes Semester an das Organisch-chemische Institut der Universität Bern. Seither arbeitete ich mit durch den Aktivdienst bedingten Unterbrüchen im Pflanzenphysiologischen Institut der E. T. H. unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Frey-Wyssling an der vorliegenden Arbeit. Seit Herbst 1939 bin ich Assistent am erwähnten Institut.