stücks ist nach wenigen Minuten abgelöst. Schlägt sich Kupfer nieder, so kann es leicht in einem anschließenden Salpetersäurebad entfernt werden. Die Folie läßt sich mit dem Rahmen senkrecht herausheben. Nach wiederholtem Wässern und anschließendem Trocknen liegt eine klare Oxydhaut vor.

Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht darin, daß die dünne Oxydhaut mit dem noch ziemlich stabilen Aluminiumrand organisch verwachsen ist, denn sie setzt sich auf ihm fort. Dadurch erhält die Haut eine ideale Halterung und kann verhältnismäßig bequem gehandhabt werden. Fenster bis zu der Größe $4 \times 5 \text{ cm}^2$ sind ohne große Schwierigkeiten anzufertigen. Gegenüber Kollodiumhäuten ist außer der thermischen und chemischen Widerstandsfähigkeit noch der Vorteil zu verzeichnen, daß die Dicke von Anfang an durch die Oxydationsspannung in gut reproduzierbarer Weise vorbestimmt werden kann. Die Häute sind amorph und optisch isotrop. Sie zeigen intensive Farben dünner Blättchen, die bei senkrechter Betrachtung vom Strohgelb, das bei einer Oxydationsspannung von 105 V auftritt, über Rot (120 V), Purpur (125 V), Blau (145 V) zu Grün (170 V) überwechseln.

Für manche Arbeiten interessiert der Brechungsindex dieser Häute. Haß⁵ fand für anodisch mit 3-proz. Ammoniumtartrat erzeugtes Aluminiumoxyd den Wert 1,62 für $\lambda = 6000 \text{ Å}$, der gleichmäßig bis 1,67 bei $\lambda = 3000 \text{ Å}$ ansteigt. Messungen von Herrn Sailer in unserem Institut zeigten jedoch, daß dieser Wert für unsere Häute zu hoch ist. Wir hatten den Wunsch, diese mit Hilfe des Brewsterschen Winkels ausgeführten Beobachtungen mittels der für kleine Materialteile besonders geeigneten Immersionsmethode zu ergänzen. Herr Weiskirchner vom hiesigen Mineralogischen Institut nahm sich dieser Messungen an und wird darüber in eigener Mitteilung berichten.

Diese Methode wurde bei einer Arbeit entwickelt, die auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Kossel erfolgte. Ihm danke ich für sein förderndes Interesse.

⁵ G. Haß, J. optical Soc. America **39**, 532 [1949].

Der Brechungsquotient dünner Al_2O_3 -Häutchen

Von Walter Weiskirchner

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität
Tübingen

(Z. Naturforsch. **6a**, 509—510 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Es wurde nach der Immersionsmethode der Brechungsquotient an Al_2O_3 -Häutchen bestimmt, die nach der von Strohmaier in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Weise hergestellt waren. Die bisherigen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführten Bestimmungen des Brechungsquotienten befriedigten insofern nicht, als die Identität des durch Entwässern der Hydrate gewonnenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit den durch anodische Oxydation hergestellten Al_2O_3 -Schichten nicht eindeutig gesichert erschien. Auch sind die

von Haß¹ an solchen Häutchen durchgeführten Messungen zu ungenau, um sie damit zu vergleichen, da mit seiner Methode nicht einmal die 2. Dezimale gesichert ist.

Wie Spangenberg² nachwies, ist die Immersionsmethode auch auf Objekte mit einer Minimaldicke anwendbar, die unter der mittleren Wellenlänge des Lichtes liegt. Die von ihm angeführten Erscheinungen, die auch wir beobachten konnten, bringen es mit sich, daß ein völliges Verschwinden der Grenze Häutchen-Immersionsflüssigkeit nie eintrat. Innerhalb eines Gebietes der Brechungsquotienten von 3—6 Einheiten der 4. Dezimale schlug der Wanderungssinn der Beckeschen Lichtlinie um, so daß zusammen mit der Berücksichtigung des Temperaturganges der Brechungsquotienten eine Bestimmung mit dieser Meßgenauigkeit möglich war. Da aber vielfach mit leicht flüchtigen Immersionsflüssigkeiten gearbeitet werden mußte, kann die mittlere Genauigkeit nur mit $\pm 0,001$ angenommen werden, obgleich Parallelversuche zeigten, daß die oben angeführte Meßgenauigkeit erreichbar ist. Um besser vergleichen zu können, wurde der Brechungsquotient immer in der Mitte eines etwa 10 mm breiten Häutchens gemessen.

Um zunächst die Meßgenauigkeit zu sichern, wurden zwei Häutchen verschiedener Dicke von mehreren Beobachtern gemessen. Die Werte gelten, wie alle weiter unten angeführten, für Na-Licht:

Erzeugungsspannung	Brechungsquotient	Erzeugungsspannung	Brechungsquotient
150 V:	$1,5923 \pm 0,0003$	200 V:	$1,6138 \pm 0,0005$
	$1,5918 \pm 0,0004$		$1,6136 \pm 0,0004$
	$1,5918 \pm 0,0007$		$1,6136 \pm 0,0007$
	$1,5928 \pm 0,0006$		

Untersucht wurden Häutchen, die bei 90—200 V Spannung erzeugt worden waren und somit eine Dicke von 1233—2740 Å hatten. Dickere Häutchen konnten unter den gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur nicht erhalten werden, dünnere dagegen ließen eine genaue Bestimmung nicht zu, da sie beim Aufbringen der Immersionsflüssigkeit rissen.

Tab. 1 und Abb. 1 zeigen, daß die Brechungsquotienten der Häutchen von der Erzeugungsspannung und damit von der Dicke — $1 \text{ V} = 13,7 \text{ Å}$ — linear abhängen, wenn man noch dazu berücksichtigt, daß aus apparativen Gründen die Konstanz der Spannung mit $\pm 5 \text{ V}$ anzusetzen ist.

Zur Bestimmung der Dispersion erwies sich die Immersionsmethode als zu ungenau. Die mittlere Dispersion $n_{495 \text{ m}\mu} - n_{674 \text{ m}\mu}$ wurde in der Größenordnung von 0,002 gefunden.

Die Frage nach der Ursache der Veränderlichkeit des Brechungsquotienten ist noch nicht eindeutig zu beantworten. Es ist bekannt, daß $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das mit großer Wahrscheinlichkeit (Haß und Kehler³) vorliegt, nach Achenbach⁴ bis 8% Wasser adsorbieren kann. Es wäre nun denkbar, daß dieser Wassergehalt für die Veränderlichkeit des Brechungsquotienten maßgebend ist.

¹ G. Haß, J. opt. Soc. America **39**, 532 [1944].

² K. Spangenberg, Z. wiss. Mikroskopie **38**, 1 [1921].

³ G. Haß u. H. Kehler, Kolloid-Z. **97**, 22 [1941].

⁴ H. Achenbach, Chem. d. Erde **6**, 307 [1931].

⁵ H. Schwiersch, Chem. d. Erde **8**, 252 [1933].

Ähnliche Fragen haben Schwiersch⁵ sowie Beliankin und Dilatorsky⁶ diskutiert.

Um eine Verschiedenheit im Wassergehalt kann es sich hier aber nicht handeln. Denn Häutchen verschiedener Dicken wurden verschieden lang nach ihrer Herstellung — 2 Stdn. bis 2 Monate — untersucht und zeigten keine Änderung ihrer Lichtbrechungseigenschaften. Wenn es sich um $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit verschiedenem Wassergehalt handeln würde, so müßte man aus den Brechungsquotienten den Wassergehalt bestimmen können. Nimmt man den theoretischen Wert 1,7330 für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Beliankin und Dilatorsky⁶, und nimmt man ferner an, daß

Erzeugungsspannung in Volt	Brechungs- quotient
90	1,567
100	1,573
110	1,576
120	1,582
130	1,587
140	1,590
150	1,592
160	1,596
170	1,601
180	1,603
190	1,611
200	1,614

Tab. 1. Lichtbrechung verschiedener Al_2O_3 -Häutchen ($t = 18^\circ \text{C}$, Na-Dampfampe).

Abb. 1. Brechungsquotient als Funktion der Spannung.

die Abhängigkeit des Brechungsquotienten vom Wassergehalt linear ist, so ergäbe sich für die bei 200 V hergestellten Häutchen ein Wassergehalt von 30%, für die bei 90 V hergestellten ein solcher von 42%. Beide Werte sind unwahrscheinlich. Ebenso wenig scheint bei den ähnlichen Herstellungsbedingungen ein Unterschied im Wassergehalt von 12% plausibel.

Ein anderer Grund für die Änderung der Brechungsquotienten der untersuchten Häutchen kann die Dicke oder aber die Erzeugungsspannung und damit die Packungsdichte sein. Es wurde versucht, bei der Herstellung der Häutchen durch stufenweise Steigerung der

Spannung bis zum Endwert eine Klärung dieser Frage herbeizuführen. Es wurden verschiedene Spannungsstufen gewählt und der Brechungsquotient der erhaltenen Schicht bestimmt.

Erzeugungsspannung	Brechungsquotient	Erzeugungsspannung	Brechungsquotient
200 V	1,614	150 V	1,592
50 + 50 + 50 + 50 V	1,614	50 + 50 + 50 V	1,593
100 + 60 + 40 V	1,613	100 + 50 V	1,594

Diese Werte zeigen, daß sich die Lichtbrechung und damit wohl auch die Schichtdicke so einstellt, als ob von Anfang an die höchste Spannung angelegt worden wäre. Eine Entscheidung kann dieses Ergebnis nicht bringen, es kann aber einen Hinweis auf die Bildungsweise des Al_2O_3 -Häutchens auf Al-Folien geben.

Wenn hier der Ansicht der Vorzug gegeben wird, daß die Dicke für die Änderung der Lichtbrechung maßgebend ist, so deshalb, weil damit die Diskrepanzen in der Lichtbrechung von Objekten, die an der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegen, besonders der Tonminerale, erklärbar wären.

Für die Herstellung der Al_2O_3 -Häutchen bin ich Herrn Dipl.-Phys. Strohmaier und Herrn cand. phys. Sailer zu Dank verpflichtet.

Über die Registrierung von Konzentrationsgradienten nach dem Minimalstrahlverfahren

Von O. Armbruster, W. Kossel
und K. Strohmaier

Physikalisches Institut der Universität Tübingen
und Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen
(Z. Naturforschg. 6a, 510–511 [1951]; eingeg. am 13. Aug. 1951)

Die Wanderung von Kolloiden im elektrischen Feld oder ihre Sedimentation in der Ultrazentrifuge wird durch direkte Beobachtung mit Hilfe der Töplerschen Schlierenmethode verfolgt. Zur Bestimmung der Konzentration und der Wanderungs- bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit werden genau auswertbare Kurven, in denen dn/dx gegen x aufgetragen ist (x = vom Kolloid zurückgelegte Strecke) nach der Skalenmethode von Lamm¹ erhalten. Da die Auswertung der Aufnahmen bis zum Vorliegen der fertigen Kurven nach dieser Methode sehr viel Zeit beansprucht, wurde von verschiedenen Autoren versucht, durch Modifikation der ursprünglichen Töplerschen Anordnung direkte Aufzeichnung dieser Kurven zu erhalten. Die bekannteste dieser Methoden ist die Registrierung nach Philpot-Svensson. Dabei wird die bei der Töplerschen Schlierenmethode verwendete Kante schräg gestellt und schließlich durch einen Spalt oder Draht ersetzt. Der Verlauf des Konzentrationsgefälles in der Küvette wird dann als Verlauf einer hell oder dunkel gezeichneten Kurve wiedergegeben. Sie ist von starken Beugungserscheinungen begleitet, die die Genauigkeit der Beobachtung sehr beeinträchtigen können. Abb. 1 zeigt an einem Extremfall eine derartige Kurvenverzerrung, wie

⁶ D. Beliankin u. N. Dilatorsky, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A 229 [1932].

¹ O. Lamm, Z. physik. Chem. Abt. A 138, 313 [1928].