

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds GmbH. Köln

Einlagerung von Jod und Thallium in die gitterungeordneten und gittergeordneten Bereiche von Zellulosefasern; ein Beitrag zur Reaktionsweise von Zellulose

Von K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig und I. Avisiers

Mit 23 Abbildungen in 32 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen

(Eingegangen am 8. November 1956)

Einführung

Die Reaktionen von Zellulosefasern mit Jod- und Thalliumlösungen haben für eine in der nachfolgenden Mitteilung¹⁾ behandelte elektronenmikroskopische Darstellung von überstrukturellen großen Perioden in diesen Fasern erneut Bedeutung gewonnen.

In letzter Zeit hat K. Schwertassek²⁾ im Zusammenhang mit quantitativen Bestimmungen der kristallinen Phase in Zellulosefasern die Aufmerksamkeit auf die Wirkung von wäßrigen Jodlösungen gelenkt, indem angenommen wurde, daß diese in einer Ab-sättigung ausschließlich der gitterungeordneten Faserbereiche besteht. C. B. Purves und Mitarb.³⁾ haben in der Umsetzung von Zellulose mit Thalliumäthylat in Benzol-lösung eine Möglichkeit zur Einführung von Thallium in Zellulose gefunden, das sich nach Auffassung der Autoren ebenfalls auf die „amorphen“ Faseranteile beschränkt. Aus der anschließenden Reaktion mit Jodmethyl geht eine Methylzellulose hervor, deren Methylgruppen dementsprechend ebenfalls in dieser „Phase“⁴⁾ liegen, in der sich dann auch das dabei entstehende Thalliumjodid abscheidet.

Legt man das 1943 von K. Hess und H. Kiessig⁵⁾ für Chemiefasern erschlossene Strukturmodell (Abb. 1) mit periodischer Wechselfolge gittergeordneter und gitterungeordneter Abschnitte in Faserlängsrichtung auch den Zellulosefasern zugrunde, dann ist

die für eine elektronenmikroskopische Darstellung dieser Periode notwendige Kontrastierung der Faserabschnitte gegeben, wenn die

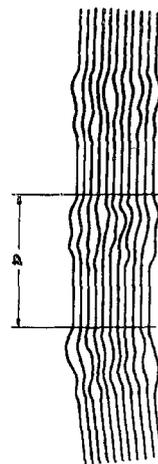


Abb. 1. Strukturmodell für synthetische Fasern nach Hess und Kiessig (1943)

Einlagerung der schweren Atome entweder ausschließlich in den gitterungeordneten Abschnitten oder ausschließlich in den gittergeordneten erfolgt. Entsprechend der Auffassung von Schwertassek und Purves haben auch wir zunächst geglaubt, daß die schweren Atome ausschließlich nur von den gitterungeordneten Abschnitten aufgenommen werden können. Im Laufe der Untersuchung stellte sich aber heraus, daß der zweite Fall möglich ist, d. h. daß die Aufnahme der schweren Atome auch durch die gittergeordneten Faseranteile erfolgen kann. Dies muß für die elektronenmikroskopische Untersuchung grundsätzlich vermieden werden.

Nur bis zu einer Aufnahme von etwa 11–12% Jod vom Gewicht der Faser ist im Röntgendiagramm der Zellulose keine wesentliche Beeinflussung festzustellen (vgl. Abb. 2, Tab. 2 Vers. 1), was wir im Rahmen der weiteren Versuchsergebnisse als Beschränkung der Jodeinlagerung auf die gitterungeordneten Faserabschnitte deuten. Oberhalb 12% ändern sich die Zelluloseinter-

¹⁾ Hess, K., H. Mahl und E. Gütter, Kolloid-Z. in Vorbereitung; vgl. auch Hess, K., Physikal. Verhandlungen 5, 15 (1954); Symposio intern. Makromol. (Mailand-Turin 1954), Ric. Sci. 1955, 594; Hess, K. und H. Mahl, Naturwiss. 41, 86 (1954).

²⁾ Schwertassek, K., Faserforsch. Textiltech. 7, 251 (1952); Hessler, L. E. und R. E. Power, Text. Res. J. 24, 822 (1954).

³⁾ Harris, Ch. A. und C. B. Purves, Paper Trade J. 110, 29 (1940); Assaf, A. G., R. H. Haas und C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc. 66, 59 (1944).

⁴⁾ Der Ausdruck ist hier nicht im klassischen Sinne zu verstehen.

⁵⁾ Hess, K. und H. Kiessig, Naturwiss. 31, 171 (1943); Z. phys. Chem. (A) 193, 196 (1944); Kolloid-Z. 130, 10 (1953).

ferenzen, um bei hohen Jodaufnahmen (bis über 100%) zugunsten neuer Interferenzen zu verschwinden, die einer gittermäßig ge-

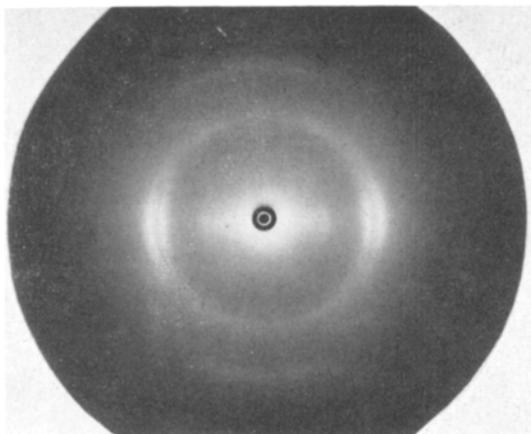


Abb. 2. Röntgenfaserdiagramm von jodierter Colvadur-faser, 11,5% J, entsprechend Vers.-Nr. 1 in Tab. 1

ordneten Einlagerung von Jod in Zellulose zuzuordnen sind. Für Thallium aus den Benzollösungen beträgt die Grenze für eine Aufnahme ohne erkennbare Gitteränderung der Zellulose etwa 6–8% Thallium vom Gewicht der Faser. Darüber hinaus treten ähnlich wie bei der Jodierung charakteristische Erscheinungen im Interferenzbild auf, die bei Thalliumgehalten bis etwa 50% ebenfalls eine gerichtete Einlagerung in das Zellulosegitter begründen.

Bei den Reaktionen treffen diese Gitteränderungen auch für die Bedingungen zu, die die genannten Autoren für eine quantitative Bestimmung der kristallinen Faseranteile angegeben haben, so daß Ergänzungen notwendig sein werden, um die Reaktionen für diesen Zweck heranziehen zu können. Auch für die elektronenmikroskopische Untersuchung der in dieser Weise beschwerten Fasern waren infolge der unerwarteten Reaktionsfähigkeit der gittergeordneten Faserabschnitte gegen Jod und Thalliumäthylat umfangreiche Arbeiten erforderlich, bevor über die zunächst wechselvollen Strukturbestimmungen im EM (EM = Elektronenmikroskop) Klarheit geschaffen werden konnte.

Arbeitsgang und Begründung

Im folgenden wird zunächst über die röntgenographischen Erscheinungen bei Zellulosefasern mit steigenden Jodgehalten (Aufbaureihe) berichtet. Zur Präparierung für die EM-Aufnahmen müssen die beschwerten

Fasern durch 10–15 min langes, mehrmals wiederholtes Aufschlagen in Wasser defibriert werden, gegebenenfalls unter Erneuerung der Suspensionsflüssigkeit, wobei der Jodgehalt durch Rücklösen absinkt. Neben den jodierten Fasern der Aufbaureihe wurden daher auch Fasern mit abnehmendem Jodgehalt (Abbaureihe) röntgenographisch untersucht, die durch wiederholtes, bis zu 7 mal fortgesetztes Behandeln der Aufbauprodukte mit Wasser bzw. wäßrigen Salzlösungen bei jeweils konstanter Flüssigkeitsmenge und konstantem Flottenverhältnis (1:100 bzw. 1:20) erhalten werden. Diese Behandlung ist den Verhältnissen beim wiederholten Aufschlagen der Fasern für die EM-Untersuchung angepaßt und in ihrem Erfolg gut reproduzierbar. Mit Hilfe dieser Abbaureihen kann der Jodgehalt für die EM-Untersuchung so eingestellt werden, daß nach dem Defibrillieren ein genügender und definierter Jodgehalt in den aufgeschlagenen Präparaten verbleibt.

Da das Röntgendiagramm mit ausreichender Sicherheit den Ort der Jodeinlagerung in der Faser vermittelt, indem ein unverändertes Zellulosedigramm dem aufgenommenen Jod die ungeordneten Faserabschnitte, ein verändertes Diagramm bzw. neue Interferenzen die gittergeordneten Abschnitte zuweist, ist auch die zeitliche Reihenfolge erkennbar, mit der im Verlauf von Auf- und Abbau die beiden Kategorien der Faserabschnitte vom Jod besetzt (bzw. gehalten) werden: Beim Aufbau mit zunehmendem Jodgehalt der Fasern werden zuerst die gitterungeordneten Abschnitte und anschließend erst die gittergeordneten besetzt, beim Abbau tritt zuerst das Jod aus den ungeordneten Abschnitten in die Waschflüssigkeit unter Nachschub des Jods aus den geordneten in die jodfrei gewordenen ungeordneten Räume, so daß beim Abbau die gitterungeordneten Abschnitte bis zuletzt jodhaltig bleiben. Demzufolge kann eine Einlagerung von Jod ausschließlich in die gittergeordneten Faserabschnitte auf zweierlei Weise erreicht werden:

1. durch Aufbau unterhalb eines röntgenographisch festlegbaren Grenzwertes für die Jodaufnahme,
2. durch Abbau als Restjod bei ebenfalls durch röntgenographische Testung gesteuerten Auswaschbedingungen.

Infolge der notwendigen präpariertechnischen Maßnahmen (Aufschlagen in Wasser) und einer vom p_H der Waschflüssigkeit abhängigen Auslösung des Jods aus den gitter-

ungeordneten Bereichen kommen zunächst nur die auf dem zweiten Wege erhaltenen Fasern, und zwar mit einem Restjodgehalt von nur etwa 1–6% für die elektronenmikroskopische Untersuchung in Betracht.

Gegenüber der verhältnismäßig leichten „Eluierung“ des Jods aus den jodierten Fasern bei der Behandlung mit Wasser ist das in den Fasern nach Purves eingelagerte und mit Jodmethyl umgesetzte Thallium in Form des entstandenen Thalliumjodids in Wasser unlöslich. Über diese Thallisierungsversuche wird in Abschnitt B berichtet.

Im Zusammenhang mit der röntgenographischen Beurteilung wurden die Präparate der Auf- und Abbaureihen auch polarisationsoptisch untersucht, wobei sich für die Einlagerung auch in den Faserabschnitten mit der fehlenden Nahordnung ein charakteristischer Dichroismus ergibt, der erkennen läßt, daß das Jod auch in diesen Abschnitten orientiert ist.

Ausgangsfasern. Als Zellulosefasern wurden herangezogen eine hochverstreckte Viskose-Zellwolle (Colvadur der Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H. Köln), gelegentlich auch Viskose-Reifenseide (Colcord NX derselben Firma), eine hochverstreckte desazetylierte Azetatseide (Fortisan von British Celanese Corp.) sowie Baumwolle, Ramie und ein schwedischer Fichtenzellstoff (Modocord der Firma Mo och Domsjö); die natürlichen Fasern im wesentlichen im merzerisierten Zustand (17,5 Gew.-% NaOH). Vergleichsweise werden die Ergebnisse für Jodierung und Entjodierung von Polyvinylalkohol-Fasern (PVA) mitgeteilt (PVA-Fasern verstreckt, getempert und mit Formalin gehärtet, Kuralon der Kurashiki-Rayon Co., Ltd./Osaka, Japan); PVA fällt wegen der guten Anfärbbarkeit mit Jod eine gewisse

Vermittlung zwischen den synthetischen Fasern und Zellulose zu. Die Fasern sind mit Ausnahme von Ramie im unzerschnittenen Zustand jodiert worden. Ramie war nach der Merzerisierung (18 Gew.-% NaOH) getrocknet, gekämmt und mit der Schere in millimeterlange Stücke geschnitten worden. Der Fichtenzellstoff (Fasertracheiden) lag als Pappe vor, die vor der Jodierung in Wasser aufgeschlagen, an der Luft getrocknet und merzerisiert worden war.

A. Die Reaktion Zellulose/Jod

Jodierung und Dejodierung bei Zellulose und PVA (Kuralon)

Zunehmende Jodaufnahme. Die in Abb. 3 beispielsweise wiedergegebenen Kurven für die Jodaufnahme verschiedener Faserarten aus wäßrigen J_3K -Lösungen zeigen einen unterschiedlichen Verlauf.

Die Jodaufnahme liegt unter vergleichbaren Bedingungen bei den natürlichen Fasern (Baumwolle, Ramie, Fichtenzellstoff) auch im merzerisierten Zustand wesentlich niedriger als bei den gefällten Fäden (Colvadur, Fortisan). Bei PVA-Fäden ist die Jodaufnahme vergleichsweise am höchsten (steiler und hoher Anstieg der Sorptionskurve).

In Gegenwart von Neutralsalzen läßt sich die Jodaufnahme wesentlich erhöhen.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß der Jodgehalt in den Fasern bei 2% Jod und 4,5% JK in Gegenwart von steigenden Mengen an Neutralsalz (Chlornatrium, Natriumsulfat, Aluminiumsulfat) bis zum dreifachen Betrag von dem ohne Neutralsalz erhöht werden kann. Bei höheren Jodkonzentrationen in der Lösung ergeben sich Jodgehalte in den Fasern bis zu 120% vom Gewicht der Faser (Tab. 1), so daß ein sehr weiter Bereich für die Strukturuntersuchung zur Verfügung stand.

In Abb. 5 ist die Jodaufnahme für die Reihen 1 und 4 der Abb. 3 durch die allgemeine Adsorptionsgleichung

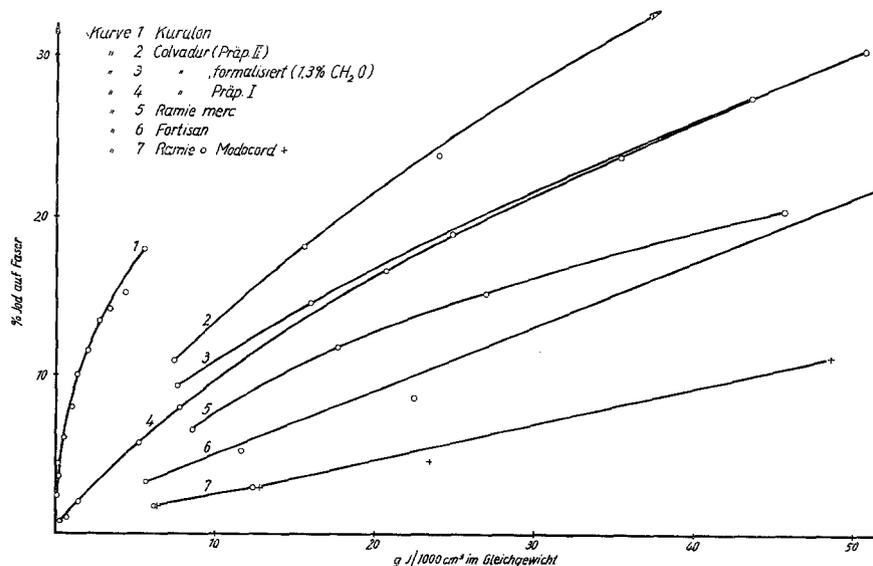


Abb. 3. Jodaufnahme aus J_3K -Lösungen durch Kuralon und Zellulosefasern. Kurve 1 Kuralon; Kurve 2 Colvadur (Präparat II); Kurve 3 Colvadur (formalisiert, 1,3% CH_2O); Kurve 4 Colvadur (Präparat I); Kurve 6 Fortisan; Kurve 5 Ramie merc.; Kurve 7 Ramie nat. und Modocord (Fichtenzellstoff)

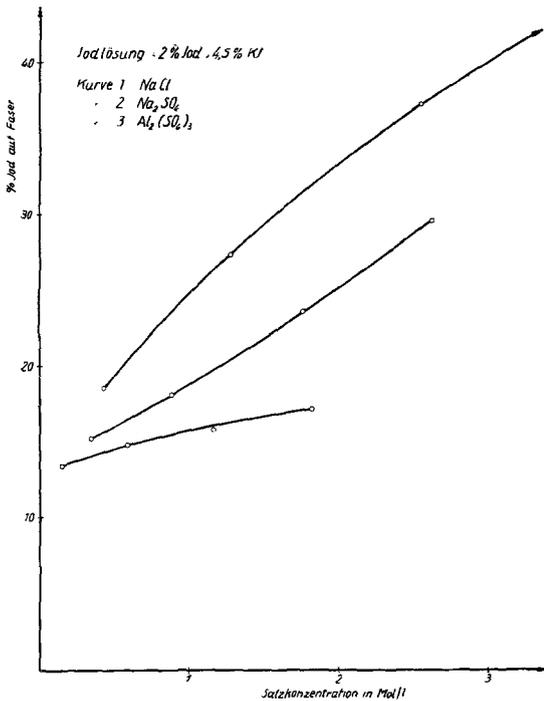


Abb. 4. Einfluß von Neutralsalzen auf die Jodaufnahme aus J₃K-Lösungen durch Colvadur. Kurve 1 obere Kurve Kochsalz; Kurve 2 untere Kurve Glaubersalz; Kurve 3 Aluminiumsulfat

$a = \alpha c^{1/n}$ im doppelt log. System dargestellt (a die von der Faser aufgenommene Menge in Prozent, c Gleichgewichtskonzentration in g/1000 cm³, α der Proportionalitätsfaktor). In beiden Fällen liegen die beobachteten Werte angenähert auf einer Geraden. Aus den Röntgenbeobachtungen geht aber hervor, daß oberhalb einer Jodaufnahme von etwa 10% Jod auch

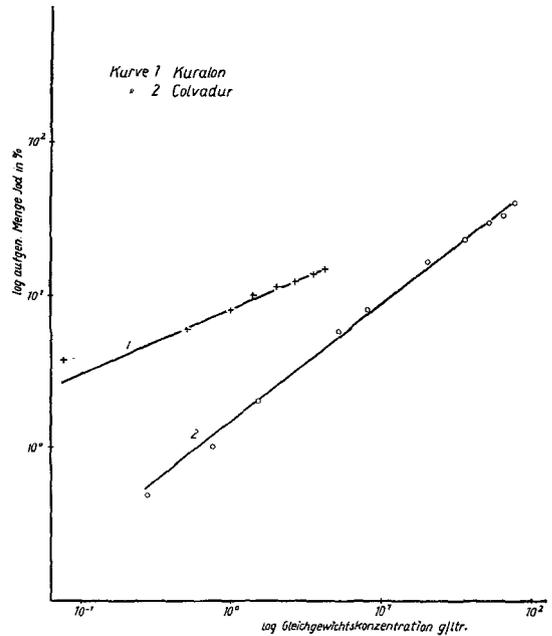


Abb. 5. Darstellung der Jodaufnahme. Kurven 1 und 4 in der Abb. 3 durch die allgemeine Adsorptionsgleichung

schon von der kristallinen Phase aufgenommen wird, so daß die Gültigkeit der Isotherme nur formalen Charakter hat. Eine Darstellung nach der Langmuir'schen Gleichung $c = 1/(1 + K/c_1)$ (c_1 Ausgangskonzentration) würde fordern, daß die Gerade die Ordinate im Wert 1 schneidet, was in keinem Fall zutrifft⁶⁾. Zudem wurde festgestellt, daß im Temperaturgebiet

⁶⁾ Vgl. dazu auch A. Bréguet u. C. Chareyron, Mémoir. Serv. chim. État, 37, 249 (1952).

Tabelle 1
 Jodaufnahme durch Zellulosefasern aus J₃K-Lösungen mit 4% J, 4,5% JK, 25% NaCl

Vers.-Nr.	Faserart	% J/Faser	Film-Nr.	Röntgen-diagramm in Abb.	Charakteristische Interferenzen d in Å	
					Äquator	Meridian
1	Colvadur	11,5 (ohne NaCl)	4580	2	nur Interferenzen von Zellulose II	
9	Colvadur	70,7*)	4271	6	I ₁ = 20,9 (scharf) I ₃ = 9,1 (breit)	sehr diffuse breite Interferenzen in Richtung der Schichtlinie (etwa 7-8)
11	Colvadur	101,0	4255	(ähnlich Abb. 6)	I ₁ = 19,7 (breit) I ₃ ≈ 9 (breit) A ₂ A ₄ Cell II ≈ 4,3 (nicht getrennt)	
17	Baumwolle merz.	119,8	4322	7	I ₁ = 20,9 I ₃ ≈ 8,8 (breit) A ₃ A ₄ Cell II ≈ 4,3 (nicht getrennt)	
15	Ramie merz....	91,30**)	4321	9	I ₂ = 16,1 I ₃ = 9,9 A ₄ Cell II = 4,4 (ohne A ₃)	11,3 (1. Ordnung Cell?) diffuse breite Interferenz in Richtung Schichtlinie (etwa 7-8)
14	Ramie merz....	72,30**)	4220	8	I ₃ = 9,0 A ₄ Cell II = 4,4 (ohne A ₃)	diffuse breite Interferenz in Richtung Schichtlinie (etwa 7-8)

*) 3% Jod in der Lösung.

***) Bei den hohen Jodgehalten ist die Streuung der Werte größer.

+5° bis 40° C die Jodaufnahme einen positiven Temperaturkoeffizienten hat, was ebenfalls gegen einen typischen Adsorptionsvorgang spricht. – Zweifellos liegen die Verhältnisse sehr ähnlich wie bei der Farbstoff-(Kongorot)sorption⁷⁾.

Röntgenergebnisse. Die hochjodierten Fasern beispielsweise in Tab. 1 zeigen keine Zelluloseinterferenzen mehr, sondern ein Röntgendiagramm, in dem neben stark in Richtung von Äquator und Schichtlinien streuenden Reflexen neue, oft scharf ausgebildete Äquatorinterferenzen auftreten, die für Colvadur (70,7% J) und für merzerisierte Baumwolle (119,8% J) d -Abständen von 20,9 Å (I_1) und etwa 9 Å (I_3) entsprechen. Für merzerisierte Ramie (91,3% J) beobachtet man $d = 16,1$ Å (I_2) und $d = 9,9$ Å (I_3) (Abb. 6–9).

⁷⁾ Hess, K. und W. Gramberg, Kolloid-Z. **97**, 78 (1941).

Bei niedrigeren Jodgehalten tritt gelegentlich neben I_2 bevorzugt die Äquatorinterferenz I_3 meist mehr oder weniger unscharf auf. Im Röntgendiagramm von merzerisierter Ramie mit 72,3% J fällt eine intensive, scharf ausgebildete Interferenz auf dem Meridian auf (Abb. 8, vgl. auch Abb. 9), die in Richtung der Schichtlinie verbreitert ist und etwa an der Stelle erscheint ($d = 10,3$ Å), an der im Röntgenfaserdiagramm der Zellulose die 1. Ordnung der Basis liegt, die dort aber wegen der Unterteilung der Faserachse durch die Zellobiose-Gruppe, d. h. durch zwei um 180° gegeneinander verdrehte Glukose-Gruppen nicht auftreten darf⁸⁾ (vgl. die Diskussion der Erscheinung S. 153).

⁸⁾ Tatsächlich kann man in Röntgenfaserdiagrammen neben der 3. Ordnung auch gelegentlich die 1. Ordnung erkennen, die dann allerdings nur mit schwacher Intensität erscheint; vgl. dazu Kratky, O., G. Porod

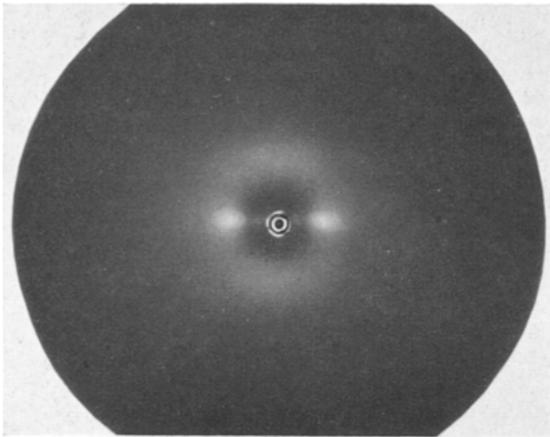


Abb. 6. Röntgenfaserdiagramm von hochjodierter Colvadurfaser (70,7% J)

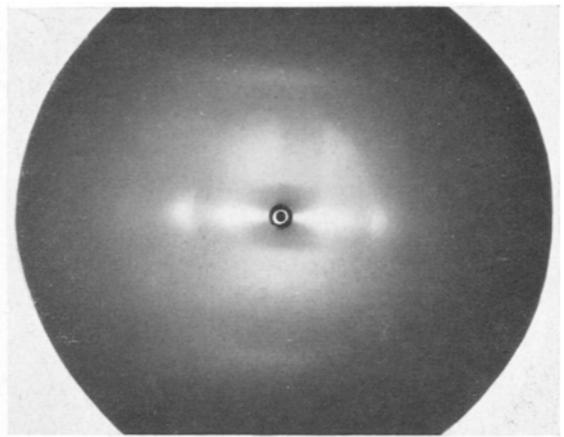


Abb. 8. Röntgenfaserdiagramm von hochjodierter Ramie merz. (72,3% J)

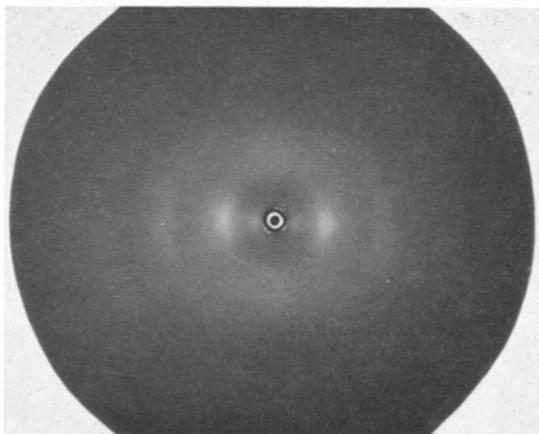


Abb. 7. Röntgenfaserdiagramm von hochjodierter Baumwolle merz. (119,8% J)

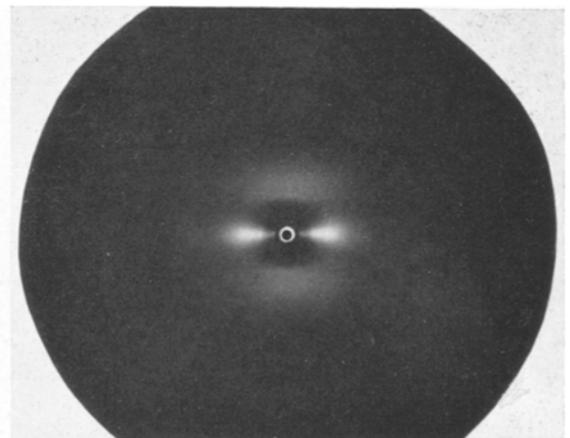


Abb. 9. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. (91,3% J) Meridian-Interferenz (1. Ordnung der Zellulose)

Tabelle 2

Röntgencharakterisierung von jodierten Zellulosefasern mit steigendem Jodgehalt; Faserpräparate unmittelbar nach der Jodierung (ohne Auswaschen) im feuchten Zustand im abgeschmolzenen Keesomröhrchen aufgenommen

Vers.- Nr.	Faserart	Jodierungs- flüssigkeit Flotte 1:40 18/20° C	% J/ Faser	Film- Nr.	Röntgen-Ergebnis		
					Zellulose-Interferenzen	neue Interferenzen d in Å Äquator	in Å Meridian
1	Colvadur	4% J, 4,5% JK	11,5	4580	normales RD von Cell II, vgl. Abb. 3		nicht vorhanden
2	Colvadur	1,25% J, 10% JK	13,9	4622	A ₀ breit, A ₃ A ₄ noch getrennt	I ₃ ~ 9 (unscharf)	
3	Colvadur	2% J, 4,5% JK, 5% Na ₂ SO ₄	17,85	4164	A ₀ breit, A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₃ ~ 9 (diffus)	
6	Colvadur	2% J, 4,5% JK, Na ₂ SO ₄ ges.	30,35	4160	A ₀ breit, A ₃ A ₄ breit, nicht getrennt		nicht vorhanden
7	Colvadur	2% J, 4,5% JK, 2,5% NaCl	47,5	4266	A ₀ breit, A ₃ A ₄ breit, nicht getrennt		
9	Colvadur	3% J, 4,5% JK, 25% NaCl	70,70	4271	nicht vorhanden, vgl. Abb. 6	I ₁ = 20,9 (scharf) I ₃ = 9,1 (breit)	sehr diffuse Interf. in Richtung Schichtlinie ~ 7-8
11	Colvadur	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	101,0	4255	nicht vorhanden	I ₁ ~ 19,7 (breit) I ₃ ~ 9 (breit) ~ 4,3 (breit)	
	Ramie merz. . . .	1% J, 10% JK	6,04	4641	normales RD von Cell II		nicht vorhanden
	Ramie merz. . . .	2% J, 10% JK	10,23	4653	normales RD von Cell II		nicht vorhanden
	Ramie merz. . . .	3% J, 10% JK	13,75	4650	normales RD von Cell II	I ₃ ~ 9 (schwach)	
	Ramie merz. . . .	5% J, 10% JK	19,64	4649	A ₀ unscharf, A ₃ A ₄ fast normal	I ₃ ~ 9 (deutl. v. A ₀ abgesetzt)	
14	Ramie merz. . . .	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	72,3	4220	A ₄ = 4,4; A ₃ und A ₀ fehlen, vgl. Abb. 8	I ₃ = 9,0	diffuse breite Interferenzen in Richtung Schichtlinie ~ 7-8
15	Ramie merz. . . .	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	91,30	4321	nur A ₄ , vgl. Abb. 9	I ₂ = 16,1 I ₃ = 9,9	11,3 (1. Ord- nung Cell?)
	Baumwolle merz.	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	88,20	4224	A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₂ ~ 15 I ₃ = 9,0	
	Baumwolle merz.	4% J, 4,5% JK, 25% NaCl	119,8	4322	A ₃ A ₄ (ungetrennt) schwach vorhanden, vgl. Abb. 7	I ₁ = 20,9 I ₃ ~ 8,8 (breit)	

Die Ergebnisse der Röntgencharakterisierung von jodierten Zellulosefasern verschiedener Herkunft nach jeweils steigendem Jodgehalt geordnet sind in Tab. 2 zusammengestellt, woraus zu entnehmen ist, daß bereits ein Jodgehalt von wenig über 11–12% Jod vom Gewicht der Faser eine deutliche Veränderung des Zellulosegitters verursacht, so daß also nur unterhalb dieses Jodgehaltes die kristallinen Bereiche der Fasern vom Jodreagens beeinflusst bleiben⁹⁾. Oberhalb dieses Jodgehaltes äußert sich die Verände-

rung des Gitterzustandes in den kristallinen Bereichen zunächst in einer Verunschärfung der Äquatorinterferenzen der Zellulose und dem Auftreten der A₀ benachbarten neuen Interferenz I₃ mit $d = 9-10$ Å, die mit zunehmendem Jodgehalt intensiver und schärfer wird, während Intensität und Stärke von A₀ der Zellulose abnehmen und die anderen Hauptinterferenzen der Zellulose auf dem Äquator A₃A₄ ihre Trennschärfe verlieren, um schließlich zu einem stark diffusen Reflex zu verschmieren. Die Erscheinungen erklären sich dadurch, daß mit dem Eindringen des Jods in die gittergeordneten Bereiche diese zunächst gestört werden, so daß die Masse an insgesamt gitterungeordneten Anteilen gegenüber der ursprünglich vorhandenen vermehrt wird. Ein weiterer Fortschritt für die Umbildung des Gitters äußert sich mit zunehmender Jodaufnahme in dem Auftreten der zweiten neuen Äquatorinterferenz I₂

und E. Schauenstein, in: Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, 3. Bd., S. 27 (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956).

⁹⁾ Die Erscheinung entspricht vielleicht einer gelegentlichen Beobachtung von Bion, ref. A. Frey-Wyssling, Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, S. 69 (Berlin 1955), nach der bei der Jodreaktion bei Zellulosefasern mit Chlorzinkjod keine Jodinterferenzen im Röntgendiagramm auftreten. Der Jodgehalt der Präparate ist allerdings nicht angegeben.

($d = 14/16 \text{ \AA}$). Erst zuletzt, bei hohem Jodgehalt, tritt die Äquatorinterferenz I_1 mit großem d -Abstand (20–21 \AA) auf. Da I_3 und I_2 dann meist nicht mehr erkennbar sind, ist es möglich, daß die Äquatorinterferenzen I_1 , I_2 und I_3 verschiedenen Jodierungszuständen entsprechen, die mit zunehmender Jodkonzentration der Lösung diskontinuierlich ineinander übergehen.

Gelegentlich, nicht regelmäßig, treten in den jodierten Fasern auch Andeutungen von Kleinwinkelreflexen auf dem Meridian auf¹⁰⁾ mit d etwa 200 \AA (400 nm Kammer).

Auswaschversuche an jodierten Zellulosefasern. Bei der stufenweisen Entjodung durch Wasser wurde zunächst von hochjodierten Fasern ausgegangen, die bis zu 7mal mit je 20 cm³ Wasser/1 g Faser bei 20° C 10 min geschüttelt wurden. Abb. 10¹¹⁾ gibt zwei Auswaschreihen von Colvadur mit Wasser (Kurven 1 und 5) und vergleichsweise eine Auswaschreihe mit gesättigter Natriumsulfatlösung (Kurve 3), aus denen hervorgeht, daß durch die Salzlösung das Jod in geringerem Umfang ausgelöst wird als durch Wasser. Nach 3maliger Behandlung mit Wasser enthalten die Colvadurfasern der Kurve 5 etwa 1,5% J, wonach sie noch charakteristisch blau gefärbt sind. Kurve 4 gibt eine Auswaschreihe für Colvadur, das vor der Jodierung formalisiert wurde (1,04% CH₂O auf der Faser). Ähnlich wie bei den formalisierten PVA-Fäden (Kuralon, Kurve 6) ist das Jod in formalisiertem Colvadur beim Auswaschen resistenter. Zweifellos beschränkt sich die Formalisierung auf die gitterungeordneten Bereiche.

Einfluß des p_H . Bei 5% Jod und 10% JK ist das p_H der Jodierungsflüssigkeit 5,15, nach der Jodaufnahme, z. B. durch Colvadur (40% J/Faser, 1 g Colvadur/40 cm³ Flotte), 3,05. Diese p_H -Verhältnisse zeigen, daß bei der Jodaufnahme Protonen von der Zellulose

abgegeben werden. Die Auswaschbarkeit des Jods hängt vom p_H der Waschflotte ab. Mit zunehmender Zahl der Behandlungen ändert sich das p_H in der

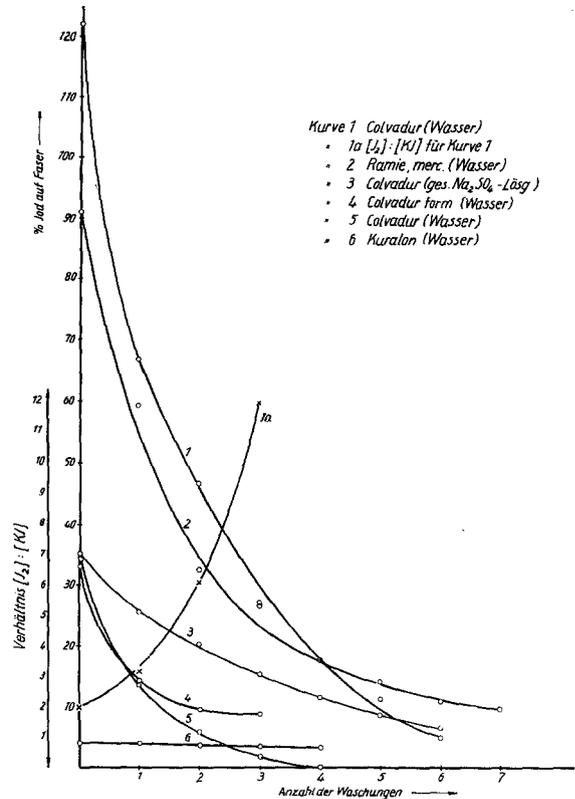


Abb. 10. Wiederholte Behandlung jodierter Fasern mit Wasser bzw. gesättigter Na₂SO₄-Lösung (je 1 g Faser/20 ml Flüssigkeit, 10 min umgewälzt)

¹⁰⁾ Vgl. auch die Mitteilung von Kratky, O. und A. Sekora, Z. Naturforschg. 9b, 505 (1954).

¹¹⁾ Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die zugehörigen Jodgehalte einer Waschreihe jeweils durch einen Kurvenzug verbunden (vgl. die zutreffendere Darstellung des Stapeldiagramms in Abb. 16).

Tabelle 3

p_H -Einfluß auf Restjod in Colvadur während mehrmaliger Behandlung mit Wasser und Pufferlösung

Anzahl der Behandlungen		1		2		3		4		5		6		
Vers.-Nr.	Waschflotte 1:100	% Jod auf Colvadur	% J	p_H	% J	p_H	% J	p_H						
35	dest. Wasser	39,3	9,7	4,21	6,2	4,62	2,0	4,40	1,5	5,05				
	$p_H = 5,2-5,4$													
37	dest. Wasser	36,8	11,6	3,95	5,9	4,52	3,2	5,05	1,4	5,13				
32a	Citrat-Puffer (m. 3,5% Salz)	39,3	14,8	7,00	10,4	7,00	5,5	7,00	5,1	6,98				
32b	Citrat-Puffer (m. 0,7% Salz)	39,3	12,2	7,14	8,1	7,07	2,6	7,14	1,3	7,12				
34	Borat-Puffer (m. 0,3% Salz)	39,3	12,5	6,92	7,8	6,92	3,7	6,92	2,7	6,88				
42	Citrat-Puffer (m. 3,5% Salz)	37,7	20,7	7,04	16,5	7,02	12,7	7,04	11,1	7,09	8,9	7,05	5,8	7,06
	Flottenverhältnis 1:20													

Jodierungsflotte aus 5% J und 10% KJ; p_H -Wert vor Gebrauch = 5,15; p_H -Wert nach Gebrauch = 3,05.

such 32b eine Auswaschreihe nach Verdünnung auf 1:5 (Salzgehalt 0,7) gegeben, die bis zur zweiten Waschbehandlung noch erheblich höhere Restjodgehalte aufweist als bei der ungepufferten Waschflotte. Bei der dritten und vierten Behandlung sinkt der Restjodgehalt allerdings stark ab, so daß dem Salzgehalt offenbar auch ein gewisser Einfluß zukommt, der aber wesentlich geringer ist als bei Verwendung von Natriumsulfat.

Der günstige Einfluß eines konstanten p_H von 7 bei der Behandlung der jodierten Fasern mit Wasser wurde bei der Präparierung für die EM-Beobachtungen berücksichtigt. Da beim Defibrillieren im Aufschlaggerät das Flottenverhältnis von 1:20 bis 1:100 variieren kann, ist in Tab. 3 noch eine Auswaschreihe für 1:20 bei konstantem $p_H = 7$ aufgeführt (Versuch 42).

Die Pufferung der Jodierungsfähigkeit auf $p_H = 7$ hat keinen Einfluß auf die Jodaufnahme.

In Tab. 4 sind die p_H -Werte für J_3K -Lösungen mit fallendem J_2 - und konstantem Gehalt an JK angegeben, woraus hervorgeht, daß der p_H -Gehalt der J_3K -Lösung durch den Jodgehalt in den angegebenen Grenzen nur wenig beeinflußt wird. Auch der Einfluß der JK-Konzentration auf p_H ist gemäß Tab. 4 nur klein.

Tabelle 4
Einfluß von Jod- und JK-Konzentration auf p_H der J_3K -Lösung

% J	% JK	p_H -Wert	p_H -Wert
		vor der Zellulose-Zugabe	nach der Zellulose-Zugabe
5	10	5,15	3,05
2,5	10	5,36	3,73
1,0	10	5,26	4,00
0,2	10	5,33	4,58
p_H -Wert der JK-Lösung			
	10		5,32
	5		5,29
	1		5,40

Röntgenergebnisse. Die mit abnehmendem Jodgehalt im Röntgendiagramm sich äußernden Gitterzustände (Tab. 5) entsprechen keineswegs exakt denen, die bei der

Aufjodierung mit vergleichbaren Jodgehalten beobachtet werden.

In Tab. 6 sind 5 Gruppen von jodierten Zellulosepräparaten mit jeweils annähernd gleich hohem Jodgehalt zusammengestellt (9/11% J, 14/15% J, 18% J, 27/30% J, 42/49% J), wobei der Jodgehalt durch direktes Aufjodieren und partielle Entjodung durch Auswaschen mit Wasser bzw. Dioxan (vgl. unten) eingestellt wurde. Während bei den primär jodierten Fasern die Interferenzen A_0 , A_3 und A_4 der Zellulose sowie die Inneninterferenzen der Jod-Zellulose mit $d \approx 9 \text{ \AA}$ oft unscharf und verschwommen sind, treten diese Interferenzen bei der durch Auswaschen mit Wasser auf Jod eingestellten Produkte allgemein mit wesentlich größerer Schärfe auf. Zur Veranschaulichung sind beispielsweise in den Abb. 11a und 11b die Faserdiagramme von Colvadur-Jodpräparaten mit annähernd gleichem Jodgehalt gegenübergestellt. Das Präparat der Abb. 11a ist direkt durch Jodieren gewonnen (Tab. 2, Versuch 2), das der Abb. 11b durch viermalige Behandlung von Colvadur-Jodpräparat (Tab. 5, Versuch 29) mit Wasser (1 g Faser/20 cm³ Wasser), wobei der Jodgehalt von 70,7% auf 14,24% Jod absinkt.

Da die neue innere Interferenz I_3 (9–10 \AA) nahe der Äquatorinterferenz A_0 der Zellulose II ($d = 7,8 \text{ \AA}$) liegt und beide Interferenzen in den anfänglichen Umsetzungsstadien unscharf sind, können sie in diesem Stadium leicht zu einer einzigen diffusen Äquatorinterferenz annähernd an der Stelle von A_0 verschmieren bzw. zu Superpositionserscheinungen führen, wodurch besonders im kritischen Gebiet der beginnenden Umsetzung der kristallinen Phase die Anwesenheit der neuen Interferenz nicht oder nur unsicher erkennbar ist. Da bei den Auswaschversuchen die Interferenzen ungleich schärfer als bei den Aufjodierungsversuchen hervortreten (in beiden Fällen etwa gleicher Jodgehalt), was man auf eine bessere Gitterordnung infolge der geringeren Salzmengen zurückführen kann (zur Wirkung von JK vgl. S. 141), ist hier die Schwierigkeit einer Feststellung der neuen Interferenz geringer und damit die Genauigkeit größer, mit der eine Beschränkung der Jodierung auf die gitterungeordneten Räume ausgesagt werden kann. Dementsprechend verschwindet die A_0 benachbarte neue Interferenz I_3 für die Auswaschversuche erst bei niederen Jodgehalten, als sie im Verlauf der Aufjodierung erscheint, z. B. für Colvadur erst bei 10,44% (Versuch 23 in Tab. 5) gegenüber ungefähr

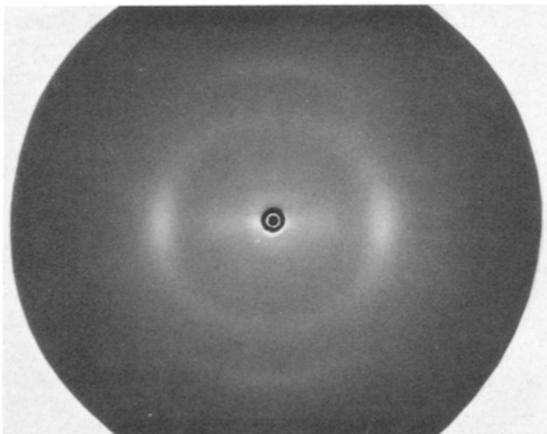


Abb. 11a. Röntgenfaserdiagramm von Colvadur mit 13,88% J, erhalten durch Aufjodierung

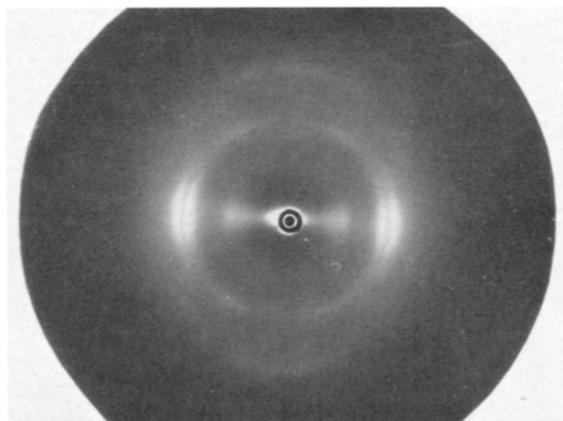


Abb. 11b. Röntgenfaserdiagramm von Colvadur mit 14,24% J, erhalten durch viermaliges Auswaschen von Jod-Colvadur mit 70,7% J

Tabelle 5

Röntgencharakterisierung von partiell durch Behandeln mit Wasser (1 g Faser/20 cm³ Wasser, 10 min geschüttelt) entjodeten Jod-Faserpräparaten

Vers.- Nr.	Faserart	Aufjodierung		Zahl d. Be- handl. m.H ₂ O	% J nach d. Be- handl. m.H ₂ O	Film- Nr.	Röntgen-Ergebnis		
		Vers. Nr. in Tab.1	% J				Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen <i>d</i> in Å Äquator	Meridian
19	Colvadur ...	11	101,0	1	81,90	4257	A ₃ A ₄ nicht getrennt (Interf. von auskristall. Jod)		kontin. Streuung v. J ₃ b. Primär- fleck
20	Colvadur ...	11	101,0	2	49,30	4258	A ₃ A ₄ (beginnende Auf- spaltung)	I ₃ ~ 9,4	
21	Colvadur ...	11	101,0	3	26,95	4256	A ₀ , A ₃ A ₄ (getrennt), II ₁ (Interf. v. auskristall. Jod)	nicht vorhand.	nicht vorhanden
22	Colvadur ...	11	101,0	4	20,95	4253	A ₀ , A ₃ A ₄ , II ₁ , ähnlich Film Nr. 4256 (Interf. v. auskristallisiertem Jod)	nicht vorhand.	nicht vorhanden
23	Colvadur ...	11	101,0	5	10,44	4252	normales RD von Cell II (A ₀ sehr scharf)		
24	Colvadur ...	11	101,0	1	79,60	4314	A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₃ ~ 9 (breit)	
25	Colvadur ...	11	101,0	3	27,70	4317	normales RD von Cell II	I ₃ schwach angedeutet	
26	Colvadur ...	9	70,7	1	42,10	4270	A ₀ sehr schwach, A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₃ breit und stark	
27	Colvadur ...	9	70,7	2	27,70	4275	A ₀ sehr schwach, A ₃ A ₄ schwach getrennt	I ₃ breit und stark	
28	Colvadur ...	9	70,7	3	17,68	4268	normales RD von Cell II	I ₃ breit	
29	Colvadur ...	9	70,7	4	14,24	4265	normales RD von Cell II, vgl. Abb. 11 b	I ₃ noch er- kennbar	
30	Colvadur ...	9	70,7	5	9,10	4269	normales RD von Cell II	I ₃ nicht mehr vorhanden	
31	Colvadur	10	69,4	2	25,30	4313	A ₃ A ₄ Trennung ange- deutet	I ₃ breit und stark	
32	Colvadur ...	7	47,5	1	26,90	4267	A ₀ , A ₃ A ₄ (nicht getrennt) alle Interf. schwach und diffus	I ₂ ~ 14,2	
33	Colvadur ...	7	47,5	2	12,75	4260	A ₀ scharf, A ₃ A ₄ schwach getrennt	I ₃ ~ 10,1	
34	Colvadur ...	7	47,5	3	6,49	4264	normales RD von Cell II	I ₃ nicht mehr vorhanden	
35	Colvadur ...	7	47,5	4	2,75	4261	normales RD von Cell II (Interf. v. auskristall. Jod)	nicht vorhand.	
36	Colvadur ...	7	47,5	5	1,77	4263	normales RD von Cell II (Interf. v. auskristall. Jod)	nicht vorhand.	
37	Colvadur ...	8	48	1	24,35	4315	A ₃ A ₄ verschwommen, vgl. Abb. 14	I ₃ breit	
38	Colvadur ...	8	48	3	5,45	4310	normales RD von Cell II	nicht vorhand.	
39	Colvadur ...	6	30,35	1	13,76	4170	A ₀ , A ₃ A ₄ (gut getrennt)	I ₃ = 9,4	
40	Colvadur ...	3	17,85	1	4,97	4158	normales RD von Cell II	nicht vorhand.	
41	Ramie merz..	15	91,30	2	32,60	4320	A ₀ , A ₃ A ₄ (getrennt)	kontin. Streuung ab J ₃ bis Primärfleck (intensiv)	diffus. Interf.- streifen v. 11-5 Å i. Richtg. Schicht- linienverbreit, 11,2, 3,0 m. Schicht- linienverbreit.
42	Ramie merz..	15	91,30	6	10,44	4384 (40 mm) 4373 (120 mm)	normales RD von Cell II vgl. Abb. 12a	I ₃ = 9,3	
43	Ramie merz..	15	91,30	7	9,27	4383 (40 mm) 4365 (120 mm)	normales RD von Cell II vgl. Abb. 12b	nicht vorhand.	
44	Baumwolle merz.	17	119,8	2	47,90	4318	A ₀ nicht erkennbar, A ₃ A ₄ gut getrennt	I ₃ = 9,2	

Tabelle 6

Vergleichende Röntgencharakterisierung von Zellulosefasern mit annähernd gleichem Jodgehalt, eingestellt direkt durch Aufjodierung und durch partielle Entjodung mit Wasser bzw. mit Dioxan

Nr. in Tab. 1-3	Faserart	Jodierung und Anzahl der Waschbehandlungen	% J	Film-Nr.	Röntgen-Charakterisierung	
					Zellulose-Interferenzen	neue Interf. d in Å Äquator Meridian
1	Colvadur ..	direkt	11,5	4580	normales RD von Cell II	vgl. Abb. 2
23	Colvadur ..	101% J - 5×	10,44	4252	normales RD von Cell II	
30	Colvadur ..	70,7% J - 5×	9,10	4269	normales RD von Cell II	
47	Colvadur ..	109,8% J - 2× 95% Dioxan	9,14	4189	A ₀ , A ₃ A ₄ getrennt	I ₃ = 9,4
43	Ramie merz.	direkt	10,23	4653	normales RD von Cell II	
	Ramie merz.	91,3% J - 7×	9,27	4383	normales RD von Cell II	vgl. Abb. 12 b
2	Colvadur ..	direkt	13,9	4622	A ₀ breit, A ₃ A ₄ noch getrennt	vgl. Abb. 11 a I ₃ 9 (unscharf)
39	Colvadur ..	30,35% J - 1×	13,76	4170	A ₀ , A ₃ A ₄ gut getrennt	I ₃ = 9,4
29	Colvadur ..	70,7% J - 4×	14,24	4265	normales RD von Cell II	vgl. Abb. 11 b I ₃ noch erkennbar
45	Colvadur ..	113,4% J - 1× 95% Dioxan	14,91	4185	A ₀ sehr schwach, A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₃ = 9,3
55	Ramie merz.	direkt	13,75	4650	normales RD von Cell II	I ₃ 9 (schwach)
	Ramie merz.	72,3% J - 2× 100% Dioxan	14,37	4236	normales Rd von Cell II	vgl. Abb. 13 I ₃ = 9,4
3	Colvadur ..	direkt	17,85	4164	A ₀ breit, A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₃ 9 (diffus)
4	Colvadur ..	direkt (-1° C)	18,3	4004		
28	Colvadur ..	70,7% J - 3×	17,68	4268	normales RD von Cell II	I ₃ breit
5	Colvadur ..	direkt	29,5	3996		
6	Colvadur ..	direkt	30,35	4160	A ₀ breit, A ₃ A ₄ nicht getrennt	nicht vorhanden
25	Colvadur ..	101% J - 3×	27,70	4317	normales RD von Cell II	I ₃ schwach angedeutet
21	Colvadur ..	101% J - 3×	26,95	4256	A ₀ , A ₃ A ₄ getrennt, II ₁	nicht vorhanden
27	Colvadur ..	70,70% J - 2×	27,70	4275	A ₀ sehr schwach, A ₃ A ₄ schwach getrennt	I ₃ breit und stark
49	Colvadur ..	31,40% J - 100% Dioxan	26,70	4200	A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₃ unscharf
7	Colvadur ..	direkt	47,50	4266	A ₀ breit, A ₃ A ₄ breit, nicht getrennt	
57	Colvadur ..	72,30% J - 100% Dioxan	46,65	4231	A ₂ A ₄ getrennt (A ₄ intensiver als A ₃)	I ₃ = 8,9 (scharf und intensiv)
20	Colvadur ..	101% J - 2×	49,30	4258	A ₃ A ₄ (beginnende Aufspaltung)	I ₃ 9,4
26	Colvadur ..	70,70% J - 1×	42,10	4270	A ₀ sehr schwach, A ₃ A ₄ nicht getrennt	I ₃ breit und stark
44	Baumwolle merz.	119,8% J - 2×	47,90	4318	A ₀ nicht erkennbar, A ₃ A ₄ gut getrennt	I ₃ = 9,2

12% Jod bei der Aufjodierung (Versuch 1 in Tab. 2 und Abb. 2), bei Ramie erst bei 9,27% Jod.

In Abb. 12a und 12b sind die Röntgenfaserdiagramme von Ramie mit den typischen Jodgehalten von 10,44% und 9,27% Jod gegenübergestellt, woraus klar hervorgeht, daß erst bei 9,27% Jod der bei 10,44% Jod noch deutlich vorhandene innere Reflex I₃ völlig verschwunden ist.

Tab. 7 gibt die Röntgencharakterisierung von weiteren Auswaschprodukten, die einer teils zusätzlichen, teils ausschließlichen Behandlung mit Dioxan ausgesetzt waren. Auch durch Dioxan verlieren die jodierten Fasern Jod, wobei gegenüber den primär jodierten mit gleichem Jodgehalt eine noch weitere Verschärfung der Interferenzen beobachtet wird als nach dem Auswaschen nur mit Wasser.

Bei der Behandlung mit Dioxan bleibt Jod länger im Gitter zurück, was wohl durch eine geringere Quel-

lung der Fasern in Dioxan gegenüber Wasser begründet ist. Das Röntgendiagramm von jodierter merzerisierter Ramie in Abb. 13 mit 14,37% Jod, das aus dem Primärjodid mit 72,30% J durch zweimalige Behandlung mit Wasser (Trocknung) und reinem Dioxan (100% ig) hervorgegangen ist (Versuch 55), zeigt im vorzüglich ausgebildeten Interferenzbild von Zellulose II die innere Interferenz I₃ mit $d = 9,4 \text{ \AA}$ scharf und etwa gleich intensiv wie A₀ der Zellulose. Auch nach einer zusätzlichen Behandlung mit 95% Dioxan statt 100%, wobei der Jodgehalt auf 3,25% J absinkt (Versuch 56 in Tab. 7), ist I₃ immer noch - wenn auch mit schwacher Intensität - vorhanden (vgl. weitere Versuche 47/48, 57/58 in Tab. 7). Um bei der EM-Untersuchung die Anwesenheit von Jod in der kristallinen Phase sicher auszuschließen, empfiehlt es sich, beim Auswaschen mit Dioxan einen Jodgehalt von nur höchstens 2% zu wählen (Tab. 7, Versuch 51, 54).

Die Versuche der Tab. 5 lassen weiter erkennen, daß bei gleichem Jodgehalt die Struktur des Auswaschproduktes von der Zahl der Wasserbehandlungen abhängt. Je nach dem Ausgangsjodgehalt wird z. B. in Tab. 5 für Colvadur ein Jodgehalt von etwa

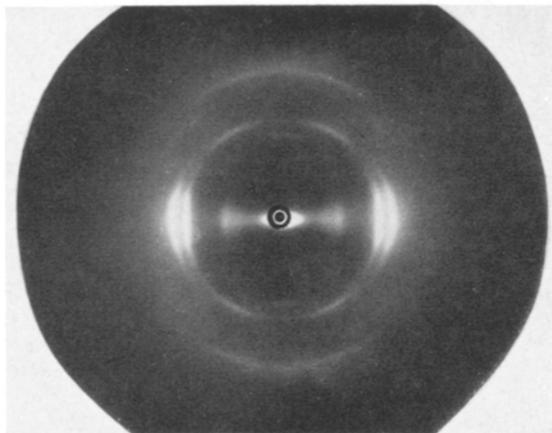


Abb. 12a. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie merz. mit 10,44% J, erhalten aus Jod-Ramie mit 91,3% J nach sechsmaligem Auswaschen

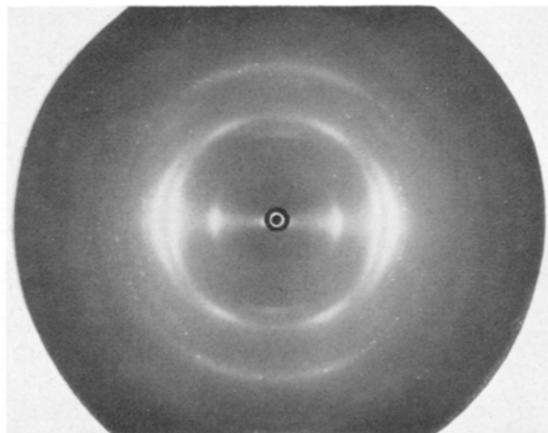


Abb. 12b. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie merz. mit 9,27% J, erhalten aus Jod-Ramie mit 91,3% J nach siebenmaligem Auswaschen

Tabelle 7

Röntgencharakterisierung von jodierten Zellulosefasern nach Behandlung mit Wasser und Dioxan
Der Jodgehalt nach der jeweiligen Behandlung ist in Klammern angegeben

Vers.-Nr.	Faserart	Aufjodierung		Nachbehandlung		Dioxanbehandlung		Röntgen-Ergebnis		
		Vers.Nr. in Tab. I	% J	Zahl d. Behandl. mit Wasser	Trocknung	(Flotte 1:50; 10' gewälzt)	Film-Nr.	Zellulose-Interferenzen	neue Interferenzen d in Å	
						% Dioxan	% J	Äquator	Meridian	
45	Colvadur ...	113,4	1	3 ^b Luft	95	14,91	4185	A_0 sehr schwach, A_3A_4 nicht getrennt	$I_3 = 9,3$	
46	Colvadur ...	113,4	2	3 ^b Luft	95	12,57	4178	A_0 schwach, A_3A_4 Trennung angedeut.	$I_3 = 9,4$	
47	Colvadur ...	109,8	2	16 ^h Vakuum	95	9,14	4189	A_0 schärfer, A_3A_4 getrennt	$I_3 = 9,4$	
48	Colvadur ...	109,8	2	16 ^h Vakuum	90	4,89	4190	A_0 scharf, A_3A_4 gut getrennt	$I_3 = 9,4$	
49	Colvadur ...	31,4	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	26,70	4200	A_3A_4 nicht getrennt	I_3 unscharf	
50	Colvadur ...	31,4	48 ^h Vak.	P_2O_5	95	8,16	4202	A_0 schwach, A_3A_4 schwach getrennt		
51	Colvadur ...	31,4	48 ^h Vak.	P_2O_5	90	2,09	4201	A_0 scharf, A_3A_4 schwach getrennt	nicht vorhanden	
52	Ramie nat. . 13	66,0	2	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	1,87	4216	norm. RD v. Cell I	
53	Ramie nat. . 13	66,0	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	36,30	4213	norm. RD v. Cell I	$I_3 = 9,0$	
54	Ramie nat. . 13	66,0	48 ^h Vak.	P_2O_5	95	2,29	4215	norm. RD v. Cell I	$I_2 = 13,5$	
55	Ramie merz.. 14	72,3	2	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	14,37	4236	norm. RD v. Cell II vgl. Abb. 13	$I_3 = 9,4$ (gleich intens. wie A_0)
56	Ramie merz.. 14	72,3	2	48 ^h Vak.	P_2O_5	95	3,25	4230	norm. RD v. Cell II	I_3 s. s. schw.
57	Ramie merz.. 14	72,3	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	46,65	4231	A_3A_4 getrennt (A_3 intensiver als A_4)	$I_3 = 8,9$ (scharf und intensiv)	
58	Ramie merz.. 14	72,3	48 ^h Vak.	P_2O_5	95	7,96	4232	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9,1$ 10,1 schw. (I_0 v. Cell?)	
59	Baumwolle merz.	16	2	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	19,95	4226	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9,3$ (stark)
60	Baumwolle merz.	16	2	48 ^h Vak.	P_2O_5	95	4,33	4221	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9,2$ (schw.)
61	Baumwolle merz.	16	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	40,65	4235			
62	Baumwolle merz.	16	48 ^h Vak.	P_2O_5	95	11,16	4239	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9,4$ (schw., breit)	
63	Fichtenzellst. merz. Modocord X	18	2	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	17,06	4237	A_3 vorhanden, A_4 s. schw.	$I_3 = 9,7$ (schw.)
64	Fichtenzellst. merz. Modocord X	18	2	48 ^h Vak.	P_2O_5	95	5,98	4225	norm. RD v. Cell II	$I_3 = 9,7$
65	Fichtenzellst. merz. Modocord X	18	48 ^h Vak.	P_2O_5	100	36,25	4228	A_3A_4 nicht getrennt	$I_3 = 9,2$; $I_2 = 14,7$ (schw.)	

27% erhalten: nach einmaliger Behandlung mit Wasser bei 47,5% Ausgangsjod auf der Faser, nach zweimaliger Behandlung mit 70,0% Ausgangsjod, nach dreimaliger Behandlung bei 101% Ausgangsjod. Nur nach dreimaliger Behand-

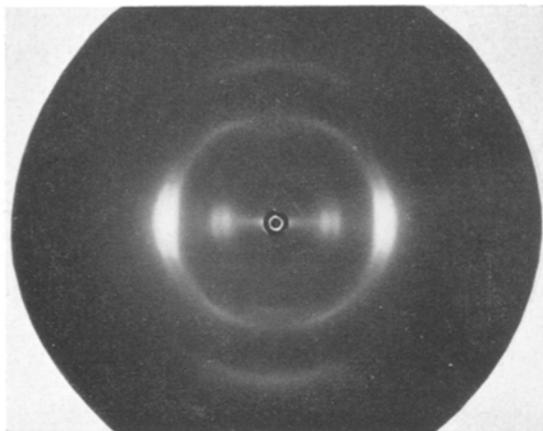


Abb. 13. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie merz. mit 14,37% J, erhalten aus Jod-Ramie mit 72,3% J, nach Behandlung mit Wasser (zweimal) und Dioxan (100% ig, einmal)

lung mit Wasser zeigen die Präparate die schon gut ausgebildeten Interferenzen der Zellulose II mit deutlich erkennbarem innerem Reflex I_3 , während nach zweimaliger Behandlung mit Wasser und noch stärker

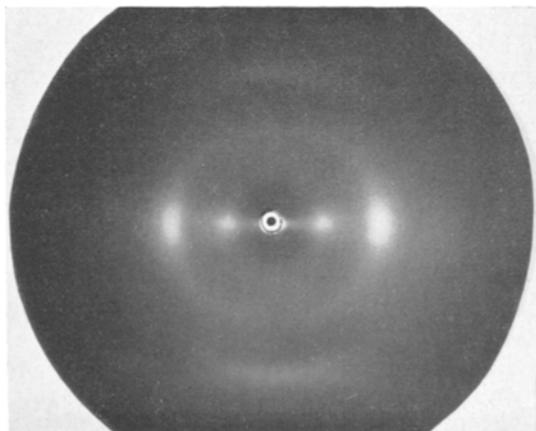


Abb. 14. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Colvadur faser mit 24,3% J, erhalten aus Jod-Colvadur mit 48% J nach einmaliger Behandlung mit Wasser

nach nur einmaliger Behandlung die Zelluloseinterferenzen noch unscharf und diffus sind und der innere Reflex gegenüber A_0 der Zellulose nicht abgesetzt ist (vgl. Abb. 14).

Diese Abhängigkeit des Gitterzustandes von der Anzahl der Waschoperationen macht sich auch noch bei den an diese Versuche anschließenden weiteren Behandlungen mit Wasser bemerkbar. Durch die Behandlungen mit Wasser erfolgt eine Rekrystallisation des bei der Aufjodierung stark gestörten Zellulosegitters z. T. zu Zellulose selbst, z. T. zu einer oder in Abhängigkeit vom Jodgehalt zu mehreren Jod-Zellulose-Verbindungen (diskontinuierlicher Übergang, vgl. S. 134/137). Die Versuche bestätigen, daß selbst dann noch mit einer teilweisen Einlagerung von Jod in die ursprünglich gittergeordnete Phase gerechnet werden muß, wenn die Zelluloseinterferenzen beim Auswaschen bereits scharf geworden sind; d. h. es kann in derartigen Auswaschprodukten rekrystallisierte Zellulose neben durch Jod noch gittergestörter Zellulose vor-

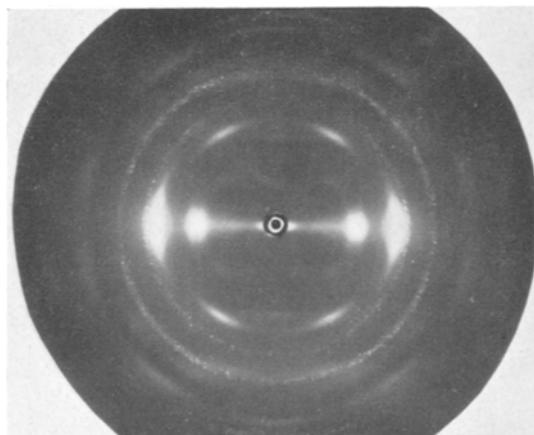


Abb. 15. Röntgenfaserdiagramm von jodhaltiger Ramie nach dem Auswaschen (0,9% J) mit teilweise orientiert eingelagertem, grob kristallinem Jod

liegen, was ebenfalls bei der Vorbereitung der Präparate für die EM-Untersuchung berücksichtigt werden muß. Will man die ursprünglich in den Zellulosefasern vorliegenden Strukturverhältnisse im EM erfassen, dann sollte bei den untersuchten Präparaten tunlichst eine zusätzliche Gitterstörung von ursprünglich kristalliner Zellulose durch Jodaufnahme vermieden sein.

Jodabscheidung beim Auswaschen. Es sei bemerkt, daß oft, aber nicht regelmäßig in den ausgewaschenen Präparaten fein auskristallisiertes Jod an den Fasern mikroskopisch erkennbar ist, das auch in den Röntgendiagrammen mit Interferenzpunkten auf Debye-Ringen (Abb. 15) erscheint, die grob kristallisiertem Jod zuzuordnen sind. Dieses Jod ist mitunter auch orientiert eingelagert. Abb. 15 zeigt die Interferenzen von grob kristallisiertem Jod, die dem Ramie-Diagramm überlagert sind. Die zwei starken inneren

Ringe haben die Netzebenenabstände 3,61 und 3,09 Å. Die Interferenz mit 2,46 Å ist sehr deutlich auf dem Meridian orientiert. Eine schwache Interferenz mit $d = 2,32$ Å bildet einen breiten Bogen auf dem Äquator. Die Vermessung der Interferenzen von elementarem Jod ergab:

Å	Charakter
3,60	s. st.
3,04	s. st.
2,42	m.
2,29	schw.
2,08	s. schw.
2,01	schw.
1,95	schw.

Wir weisen auf diese nicht systematisch auftretende Erscheinung ausdrücklich hin, um eine Verwechslung mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen systematischen Erscheinung auszuschließen, nach der die bekannten Interferenzen von kristallinem Jod nach der Einlagerung in die gitterungeordneten Bereiche oder im Gitter nicht erscheinen.

Auswaschbarkeit von Jod aus ungeordneten und geordneten Faserbereichen. Nachdem durch die Röntgenuntersuchung eine Zuordnung des Jods auf die gittergeordneten und gitterungeordneten Bereiche möglich ist, läßt sich durch Vergleich der Auswaschreihen von Zellulose mit verschiedenen hohen Ausgangsjodgehalten (Abb. 16, Reihen a bis e) erkennen, daß das Jod in der 'ungeordneten' Phase leichter auswaschbar ist als das im Gitter.

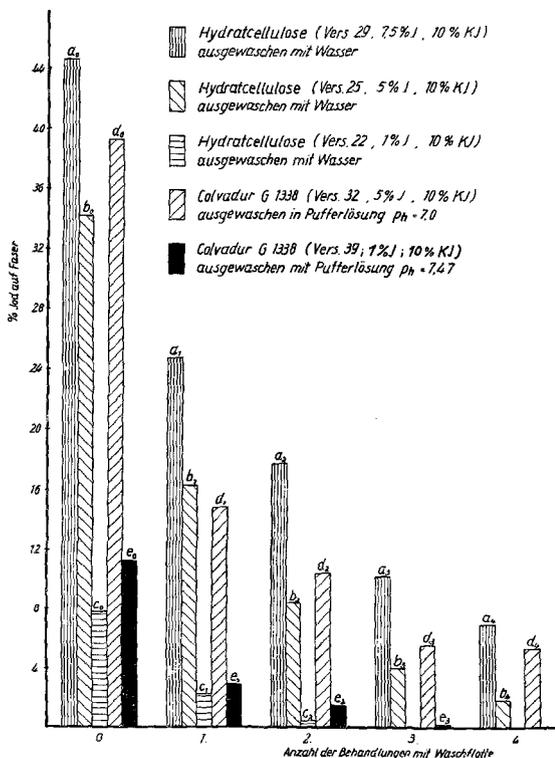


Abb. 16. Vergleich von Auswaschreihen verschieden hochjodierter Zellulose (Jod in der ungeordneten Phase und Jod im Gitter)

In Reihe b ist z. B. der Jodgehalt nach zweimaliger Behandlung mit Wasser von 34% (Säule b_0) auf 8% (Säule b_2) abgesunken, der dem Ausgangsjodgehalt (Säule c_0) des Präparates der Reihe c entspricht. Während nun nach zwei Behandlungen dieser Ausgangsjodgehalt auf ungefähr 0,3% (Säule c_2) absinkt, besitzt die Zellulose der Reihe d mit dem vergleichbaren Jodgehalt von 8% nach zwei weiteren Behandlungen noch 2% Jod (Säule b_4). Durch die Röntgenuntersuchung ist erwiesen (vgl. Tab. 2 und 5), daß der Ausgangsjodgehalt des Präparates der Reihe c ausschließlich im ungeordneten Anteil, der Jodgehalt (8%) der Faser der Reihe b aber mindestens teilweise noch vom Gitter gebunden ist (ähnliches wird beim Vergleich von Auswaschreihe a mit b ersichtlich, vgl. Säulen a_3 und b_3).

Es ist bemerkenswert, daß nach dem Auswaschen hochjodierter (etwa 70% J) natürlicher Ramie, bei der Röntgeninterferenzen von Zellulose nicht mehr erkennbar sind, wieder die Interferenzen der natürlichen Zellulose und nicht die der Hydratzellulose auftreten; nach den bisherigen Erfahrungen entsteht bei der Regenerierung der Zellulose aus ihren Verbindungen, z. B. mit Säuren und Alkalien, ausschließlich das Gitter der Hydratzellulose.

Die Auswaschreihen d und e sind mit gepufferten Waschflotten ($p_H = 7$) durchgeführt, wobei der Effekt noch stärker hervortritt¹²). Durch die Röntgenuntersuchung ist erwiesen, daß der Ausgangsjodgehalt des Präparates der Reihe e ausschließlich im ungeordneten Anteil (vgl. Tab. 2, Vers. 1), der Jodgehalt der Reihe d (Säule d_2) aber mindestens teilweise noch vom Gitter gebunden ist (vgl. Tab. 5, Vers. 42). Der leichteren Auswaschbarkeit bei Reihe c entspricht also Jod in gitterungeordneten Bereichen, der schwereren Auswaschbarkeit bei Reihe b Jod im geordneten Bereich.

Einfluß von JK auf die kristalline Phase in Zellulose. Für die Störung der Gitterbereiche bei der Jodierung von Zellulose durch Lösungen von Jod in Jodkalium/Wasser ist noch eine weitere Erscheinung zu berücksichtigen, die in einer ebenfalls unerwarteten Wirkung von JK selbst (ohne Jod) auf das Zellulosegitter besteht. Tab. 8 gibt die Änderungen im Röntgendiagramm der Zellulose für die RT-Seide Colcord NX sowie für die hochverstreckte Zellwolle Colvadur durch JK-Lösungen, woraus zu entnehmen ist, daß oberhalb von etwa 10% JK in den Lösungen die Interferenzen der Zellulose (Röntgenaufnahme unter Flüssigkeit) unscharf werden, um schließlich oberhalb 24% JK-Lösung völlig

¹²) Damit ist ein p_H -Einfluß als Ursache für die Erscheinung ausgeschlossen.

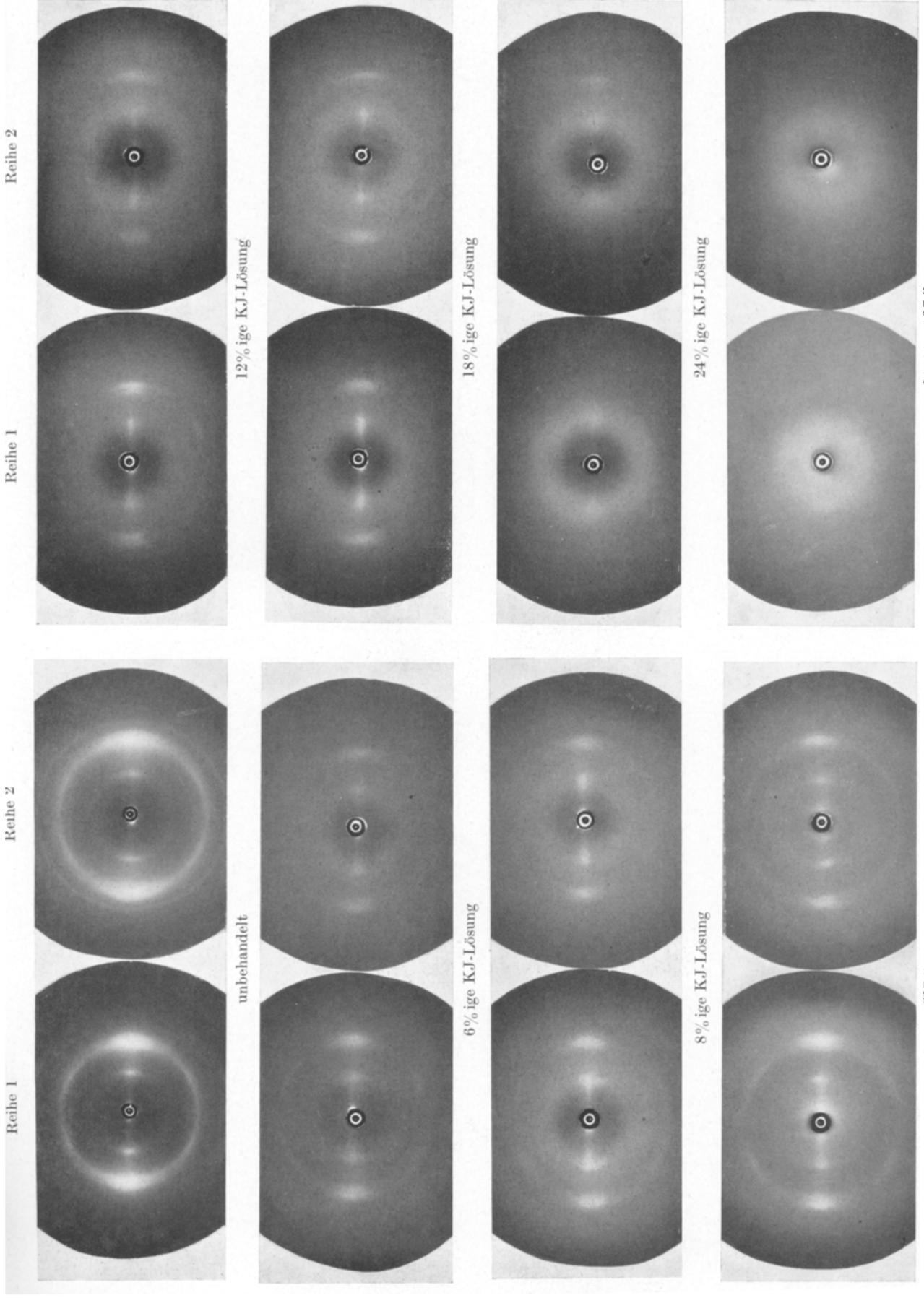


Abb. 16a. Röntgen-Faserdiagramme von RT-Seide (Reihe 1) und Colvadur (Reihe 2) in KJ-Lösungen steigender Konzentration

Tabelle 8

Beeinflussung des Zellulosegitters (Reifenseide [Colcord NX] und hochverstreckte Zellwolle [Colvadur])
durch Jodkaliumlösung verschiedener Konzentration

% JK in Lösung	Quellung in % Querschnittsvergrößerung*)	Film Nr. **)	Röntgenergebnis (Faser unter Flüssigkeit durchstrahlt)
0	45-50	827 (3256)	Gut orientiertes Zellulosedigramm (Cell II)
6		4809 (4810)	Zelluloseinterferenzen fast unverändert, A_0 nach innen verbreitert
8	65	3617 (4803)	Zelluloseinterferenzen vorhanden, A_0 stärker verschmiert
10		4800 (4801)	Wie bei 8% JK
12		4790 (4789)	Wie bei 8% JK
18		4787 (4788)	Wie bei 8% JK
24	70	4783 (4784)	Diffuser Debye-Ring, schwache Andeutung eines diffusen Äquatorreflexes (A_3A_4)
30		4767 (4769)	Interferenzen nicht erkennbar (nur diffuse Ringzone)
74	150	3959	Keine Interferenzen.
Jodkalium vollständig ausgewaschen			Gut orientiertes Zellulosedigramm (Cell II)

*) Durch Planimetrierung mikroskopischer Querschnitte (s. u.).

**) Nr. für Colvadur in Klammern.

zu verschwinden. In Abb. 16a sind die Röntgenfaserdiagramme der in Tab. 8 angegebenen Quellversuche zusammengestellt. Die ersten Andeutungen einer Beeinflussung des Zellulosegitters sind bereits bei 6-8% iger JK-Lösung durch eine Verunschärfung der Äquatorinterferenz A_0 zu erkennen.

Die JK-Konzentrationen der bei der Jodierung verwendeten Jodlösungen liegen etwa zwischen 5 und 10%. Bei der Einwirkung von J_3K -Lösungen wird neben Jod auch JK, und zwar weniger JK als Jod, von der Faser aufgenommen. Beim Auswaschen (Wasser, Neutralsalzlösung) geht JK rascher aus der Faser heraus als Jod (vgl. Kurve 1a für die Änderung von J_2 : JK in Abb. 10). Beide Einflüsse führen also zu einer Herabsetzung der wirksamen JK-Konzentration bei der Jodierung, so daß diese sicher unterhalb der kritischen Konzentration liegt, die bei den Versuchsreihen der Abb. 16a zu einer wesentlichen Änderung der Zelluloseinterferenzen führt (bei etwa 12% JK). Wir sind daher der Auffassung, daß die bei der Jodierung beobachteten Gitteränderungen auf J_3K zurückzuführen sind. Dabei sollte allerdings nicht übersehen werden, daß schon bei 6% JK, ohne Gegenwart von Jod, eine gewisse Beeinflussung der Interferenz A_0 der Zellulose festzustellen ist.

Da Jod in reinem Wasser unlöslich ist, dürfte das in der Faser verbliebene JK für die

Rücklösung des Jods aus der Faser beim Behandeln mit Wasser maßgebend sein, womit auch der Verlauf der Auswaschkurven recht gut in Übereinstimmung steht (kleiner werdende Differenz im Jodrückstand zwischen aufeinanderfolgenden Wasserbehandlungen bei fortschreitender Wiederholung).

Man kann die beobachtete Wirkung von JK auf das Zellulosegitter auf Affinitäten zwischen JK und Zellulose ähnlich der Wirkung von Rhodansalzen¹³⁾ zurückführen. Auch in JK-Lösungen geht eine Quellung (Wasseraufnahme) mit der Gitteränderung parallel (vgl. Tab. 8, zweite Spalte).

Zur Bestimmung der Quellung wurden Querschnitte der Faser unmittelbar (Festlegung ohne Eiweiß) auf einem Objektträger während 5 min frei schwimmend auf der Oberfläche des Quellmittels durchgequollen mikroskopisch aufgenommen und ausplanimetriert. Die in der Tab. 8 angegebenen Prozentzahlen sind Mittelwerte von 50 Querschnitten.

Form und Verteilung des Jods in den ungeordneten Faserbereichen. Für das von der ungeordneten Phase aufgenommene Jod ist zunächst zu berücksichtigen, daß bei derartig jodierten Fasern systematisch keine Interferenzen von Jodkristallen auftreten. Da Jod bei der Aufjodierung von Zellulose ohne Änderung ihrer Interferenzen in Ge-

¹³⁾ Katz, J. R. und J. C. Derksen, Rec. trav. chim. 50, 149, 736, 746 (1931); Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter (Leipzig 1928).

wichtsbetragen bis zu $\sim 12\%$ der Zellulose aufgenommen werden kann, sollte man erwarten, daß Mengen dieser Größenordnung röntgenographisch in Erscheinung treten, wenn das Jod in Form kompakter Kristalle vorhanden ist. Man wird daher in der Annahme nicht fehl gehen, daß dieses Jod in anderer Weise eingelagert ist. Es liegt nahe, hierfür röntgenographisch unwirksame dünne Schichten, z. B. an der Oberfläche der Elementarfibrillen, anzunehmen, die sehr ähnlich denen der natürlichen Zellulosefasern auch in den gefällten Fäden vorkommen. In allen den Fällen, in denen aber im Elektronenmikroskop große Perioden in Faserrichtung erkennbar sind – und das trifft bei Einhaltung der aufgezeigten Jodierungsbedingungen mit mehr oder weniger großer Deutlichkeit immer zu –, kommt eine gleichmäßige Belegung der Fibrillenoberfläche mit einer dünnen Jod-

schicht kaum in Frage. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die Jodeinlagerung diskontinuierlich ist, indem sie sich bis zur Quote von 12% gemäß der eingangs erörterten Auffassung auf die ungeordneten Abschnitte beschränkt und in diesen in einer hoch-dispersen Form verteilt ist. Dabei haben sich bisher keine Unterschiede in verschiedenen Entfernungen von der Fibrillenoberfläche ergeben¹⁴⁾.

Farberscheinung und Dichroismus. Bei der Jodierung mit J_3K -Lösungen färben sich die Kuralon- und Zellulosefasern je nach der aufgenommenen Jodmenge bräunlich-rot bis zu sehr tiefen Farbtönen an (Tab. 9). Beim Behandeln mit Wasser schlägt die Farbe nach blau um, das zunächst noch mischfarbig ist, nach der zweiten oder dritten Behandlung

¹⁴⁾ Dies wurde im Elektronenmikroskop durch vergleichende Aufnahmen bestätigt.

Tabelle 9

Färbung, Dichroismus (Fasern unter Kanadabalsam beobachtet) und Röntgeninterferenzbild von jodierten Zellulosefasern mit steigendem Jodgehalt vor der Behandlung mit Wasser

Vers.-Nr.	Faserart	% J/ Faser	Färbung im Durchlicht	Dichroismus (Prüfung) unter Kanadabalsam	Film-Nr.	Röntgeninterferenzbild Zelluloseinterferenzen	Jodeinfluß
1	Reyon	0,5	bräunl.-rot	goldgelb-hellgelb	4580	normal (Abb. 2)	nicht erkennbar
2	Colvadur ..	11,5	mittelbraun	rotbraun-gelb	4646	A_0 sehr breit, A_3A_4 kaum getrennt	diffuser innerer Reflex
	Colvadur ..	13,4	mittelbraun	dunkelrotbraun-blaßgelb	4622	A_0 sehr verschwommen, A_3A_4 nicht getrennt	
	Colvadur ..	13,9	mittelbraun	dunkelrotbraun-gelbbraun			
	Reyon	16,75	dunkelbraunrot	schwarz-leuchtend braunrot			
3	Colvadur ..	17,85			4164	A_0 breit, A_3A_4 nicht getr.	diffus. innerer Reflex $d = 9 \text{ \AA}$
	Colvadur ..	42,1	schwarz	schwach: schwarz-dunkelbraun			
7	Colvadur ..	47,50	schwarz	sehr schwach: schwarz-dunkelrotbraun	4266	nicht vorhanden	orient. diffus. Äquatorinterf. meridiale Streuung
9	Colvadur ..	70,70	schwarz	nicht feststellbar	4271	nicht vorhanden	diffus. Streuung auf Äquator und Meridian, scharfe starke Äquatorinterf. $d = 22,76 \text{ \AA}$
11	Colvadur ..	101,0	schwarz	nicht feststellbar	4255	nicht vorhanden	schw. diffus. Äquatorinterferenzen
	Ramie	2,5	braunrot	rotbraun-hellgelb			
	Ramie	5,3	braunrot	rotbraun-hellgelb			
	Ramie	6,04	mittelbraun	dunkelbraun-gelbb.	4641	norm. RD v. Cell II	nicht vorhanden
	Ramie	10,23	mittelbraun	dunkelbraun-orange	4653	norm. RD v. Cell II	nicht vorhanden
	Ramie	13,75	braun	schwarz-leuchtend rotbraun	4650	A_3 etwas unschärfer, A_3A_4 normal	diffus. innerer Reflex von A_0 getr. $d \approx 9 \text{ \AA}$
	Ramie	19,64	braun	schwarz-rotbraun	4649	A_0 unscharf, A_3A_4 fast normal	innerer Reflex intensiver u. schärfer v. A_0 getr.
14	Ramie merz.	72,30			4220	nicht vorhanden (Abb. 8)	diffus. Streuungen auf Äquat. u. Schichtlinie; 1. Ordnung auf d. Meridian intensiv und scharf
15	Ramie merz.	91,30			4321	nicht vorhanden (Abb. 9)	diffus. Streuung auf Äquat. u. Schichtlinien; 2 intens. scharfe Äquat. Interf. $d_3(?) = 11,34$, $d_2 = 16,07$

aber als ein reines Blau erscheint. Man kann annehmen, daß Jod zunächst in die Faser in Form der in der Lösung vorhandenen $[J_3]^-$ -Ionen zusammen mit $[K]^+$ -Ionen eindiffundiert und dort mit bräunlichroter Farbe aufgenommen wird. Erst bei den Behandlungen mit Wasser, wobei die Faser JK in erheblichem Umfang abgibt (Kurve 1a in Abb. 10), entsteht die blaue polymere Kettenform (S. 134/135) des Jods (Tab. 10). Die rotbraune Farbe entspricht dem noch vorherrschend JK enthaltenden Jodkomplex, der erst nach der Abnahme an JK in die polymer eingelagerte Jodform übergeht. Ob die blaue Form überhaupt kein Jodkali enthält, ist noch

nicht zu entscheiden. Jedenfalls ist der JK-Gehalt der Fasern im Stadium der Blaufärbung nur sehr gering.

Der Dichroismus der jodierten Fasern weist ebenfalls charakteristische Unterschiede vor und nach dem Behandeln mit Wasser auf. Bei Parallelstellung von Faserlängsachse und Polarisationssebene zeigen zunächst alle jodierten Fasern stärkere Absorption (Abb. 17), wonach man entsprechend der Annahme, daß die längere Achse der Indexellipse auch in den jodierten Fasern in Richtung der Faserachse liegt, von einem negativen Dichroismus (Längsachse der Indexellipse parallel zur Polarisationssebene des

Tabelle 10

Färbung, Dichroismus und Röntgeninterferenzbild von jodierten Colvadurfasern vor und nach der Behandlung mit Wasser (Fast alle Präparate zeigten im Polarisationsmikroskop und im RD Jodkristalle)

Vers.- Nr.	% J/ Faser	Zahl d. Be- handl. m. H ₂ O	Färbung im Durchlicht	Dichroismus	Film- Nr.	Röntgeninterferenzbild	
						Zellulose- interferenzen	Jodeinfluß
11	101,0	0	schwarz	nicht deutl. feststellbar	4255	nicht vorhanden	orientierte diffuse Äquatorinterferenz (intensiver)
19	81,90	1	schwarz	sehr schwach: dunkelbraunrot-schwarz	4257	nicht vorhanden	orientierte diffuse Äquatorinterf. stärker als in 4255
16	49,30	2	blauschwarz	schwach: blauschwarz-schwarz	4258		Verschärf. d. Interf. (Cell?)
21	26,95	3	mittelblau	gut: leuchtendblau-schwarz	4256	A ₀ , A ₃ A ₄ (getrennt) II ₁	diffus. Streuung zwischen A ₀ und Primärfleck
22	20,95	4	hellblau	sehr gut: blaßblau-dunkelblau	4253	A ₀ , A ₃ A ₄ (schärfer getrennt) II ₁	diffus. Streuung zwischen A ₀ und Primärfleck
23	10,44	5	graublau	sehr gut: fast farblos-blau	4252	norm. RD v. Cell II (A ₀ sehr scharf)	nicht erkennbar
9	70,70	0	schwarz	nicht feststellbar	4271	nicht vorhanden vgl. Abb. 6	diffus. Streuung auf Äquator u. Meridian. Scharfe Äquatorinterf. $d = 22,76$
26	42,10	1	schwarz	sehr geringer Dichroismus	4270	A ₀ sehr diffus u. intensiv, A ₃ A ₄ verschwommen	diffus. Streuung zwischen A ₀ und Primärfleck
27	27,70	2	dunkelviolett	schwach: grauviolett-schwarz	4275	A ₀ noch diffus, A ₃ A ₄ schwach getrennt	Andeutung v. innerer Interferenz
28	17,68	3	dunkelblauviolett	gut: leuchtendblau-schwarz	4268	A ₀ scharf, A ₃ A ₄ gut getrennt	innere Interf. (unscharf, von A ₀ gut abgesetzt) $d \approx 9 \text{ \AA}$
29	14,24	4	hellblau	sehr gut: blaßblau-dunkelblau	4265	norm. RD v. Cell II	innere Interf. diffus
30	9,10	5	hellblau	gut: farblos-blau	4269	norm. RD v. Cell II	innere Interf. nicht mehr erkennbar
7	47,50	0	schwarz	sehr schwach: dunkelrotbraun-schwarz	4266	nicht vorhanden	orient. diffus. Äquat. Interf.; meridial. Streuung, intensiv, d_2 (nach innen bes. verschmiert)
32	26,90	1	dunkelrotbraun	schwach: dunkelrotbraun-schwarz	4267	A ₃ A ₄ ungetr. unscharf	orient. diffus. sehr intensive Äquatorinterferenz, innere Interf. $d = 15/16 \text{ \AA}$ erkennbar
33	12,75	2	braunviolett	schwach: blauschwarz	4260	A ₀ (unscharf), A ₃ A ₄ schwach getrennt	innerer Reflex $d = 9 \text{ \AA}$, von A ₀ gut abgesetzt (beide Reflexe gleich intensiv)
34	6,49	3	hellblau	sehr gut: fast farblos-dunkelblau	4264	norm. RD v. Cell II	innerer Reflex nicht mehr erkennbar
35	2,75	4	hellblau	gut: farblos-blau	4261	norm. RD v. Cell II	nicht erkennbar
36	1,77	5	hellblau	schwach: farblos-hellblau	4263	norm. RD v. Cell II	nicht erkennbar

Polarisators) sprechen kann*). Da aber oberhalb eines bestimmten Jodgehaltes der Faser (beim Aufjodieren oberhalb 11,5% J; Tab. 1) beim Auswaschen je nach dem primären Jodgehalt und den Auswaschbedingungen bei 5% und tiefer (Tab. 6) eine regelrechte Änderung des Kristallgitters der Zellulose durch aufgenommenes Jod erwiesen ist (Netzebenenauflösung bis auf 21 Å senkrecht zur

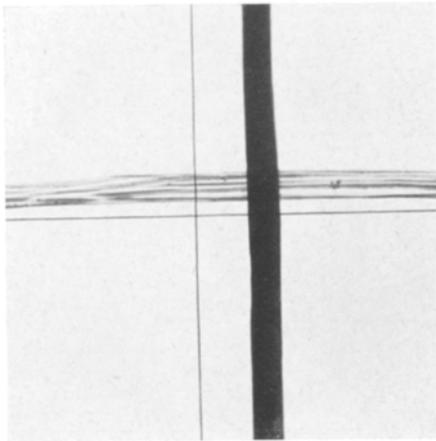


Abb. 17. Jodierte Colvadurfaser mit 2,75% J, erhalten aus Jod-Colvadur mit 47,5% J, nach viermaliger Behandlung mit Wasser (vgl. Vers.-Nr. 35, Tab. 5), im polarisierten Licht parallel und senkrecht zur Schwingungsachse des Polarisators

↑ Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes parallel zur dunklen Faser.

Faserrichtung) mit einer vorerst unbekanntem Lage der Indexellipse, lassen sich über die polarisationsoptischen Verhältnisse noch keine schlüssigen Aussagen machen, namentlich auch nicht für die anteiligen Beträge von Eigen- und Stäbchendichroismus. Für die vorliegende Untersuchung ist zunächst wesentlich, daß das aufgenommene Jod in jedem Fall gerichtet eingelagert ist.

Die Farbtöne der nicht mit Wasser behandelten Fasern sind in Abhängigkeit vom Jodgehalt bei gekreuzter Stellung von Faserachse und Polarisationssebene gelb (0,5% Jod) bis dunkelbraun (42,1% J), bei Parallelstellung tiefgelb bis schwarz (Präparate in Kanadabalsam beobachtet). Die Farbtöne nach Behandlung mit Wasser sind in Abhängigkeit vom Jodgehalt und der Anzahl der Waschungen verschieden: bei gekreuzter Stellung fast farblos (z. B. fünfte Wasserbehandlung, 10,44% J) bis dunkelbraun-rot (erste Wasserbehandlung, 81,9% J), bei Parallel-

stellung leuchtend blau bis schwarz (Präparate unter Wasser beobachtet). Bei den primär hochjodierten Fasern sowie den nur ein- bis zweimal mit Wasser behandelten ist der Dichroismus nur schwach ausgeprägt, oftmals überhaupt nicht feststellbar, was sich durch die starke Absorption dieser Präparate erklären läßt. Nach den vorstehenden Ausführungen (S. 144) sind diese Farberscheinungen verständlich, wenn man annimmt, daß der gelbe Farbton sich auf den koordinativen Jodkomplex, der blaue Farbton auf die polymere Jodform ohne koordinativ gebundenes JK bezieht und daß die Mischöne beim Auswaschen Mischungen der beiden Formen entsprechen.

Tab. 10 gibt den Vergleich von Dichroismus und Röntgeninterferenzbild in Abhängigkeit vom Jodgehalt und der Anzahl der Wasserbehandlungen, woraus hervorgeht, daß der Dichroismus erst dann farblos (gekreuzte Stellung)-blau (parallele Stellung) mit sehr scharfem Umschlag auftritt, wenn das Interferenzbild der Zellulose gut entwickelt ist (vgl. Tab. 10), die Einlagerung der Jodketten sich also im wesentlichen auf die nicht gittergeordneten Bereiche beschränkt (Abb. 12b).

Die beim Auf- und Abbau in den ungeordneten Faserabschnitten sich ausbildenden beiden Jodierungszustände sind also verschieden:

1. Bei der Aufjodierung bis etwa 12% Jod liegt Jod ohne erkennbare Änderung der kristallinen Faserbereiche als mit JK komplex gebunden, aber bereits gerichtet, zwischen den Zelluloseketten in den Bereichen ohne Nahordnung der Kettenabschnitte vor (gelbrötlich gelber Dichroismus).

2. Nach der Behandlung mit Wasser liegt Jod bis etwa 6–10% (je nach Höhe des Ausgangsjodgehaltes) ebenfalls ohne erkennbare Änderung der kristallinen Faserbereiche in nicht koordinativ gebundener blauer Form und ebenfalls gerichtet wie die Vorform in den gitterungeordneten Kettenbereichen vor (farblos-blauer Dichroismus).

Zwischen den beiden Jodierungszuständen liegt die Einlagerung des Jods im Gitter, die weder mit dem ersten Zustand vor der Behandlung der Faser mit Wasser noch mit dem zweiten Zustand nach der Wasserbehandlung vergleichbar ist und die gleichsam als Reservoir für die Auffüllung der gitterungeordneten Faserräume beim Auswaschen dient (vgl. S. 147, „Nachrutschen“ des Jods aus dem gittergeordneten Sektor in den ungeordneten).

*) Vgl. Ambrohn-Frey, Polarisationsmikroskop, S. 85 (Leipzig 1926).

Durch C. D. West¹⁵⁾ ist in einer grundlegenden Untersuchung bewiesen, daß die dichroitische blaue Jodfärbung bei orientierten hochpolymeren Stoffen wie PVA-Fasern auf einer in Richtung der Längsorientierung angeordneter Einlagerung des Jods in Form von dispersen polymeren Jodketten beruht, die den Charakter eines Lineargitters mit einer Periode von 3,10 Å besitzen (Abstand der gradlinig verknüpften Jodatome, Valenzwinkel = 180°). Bei West tritt in den Röntgenfaserdiagrammen der Jodierungsprodukte eine einzige strichförmig verbreiterte Schichtlinieninterferenz mit $d = 3,10$ Å auf, die den difform-diffusen Charakter¹⁶⁾ der eingelagerten Jodketten überzeugend begründet. Auch wir haben die in Schichtlinienrichtung verbreiterte Interferenz mit $d = 3,10$ Å bei den von uns verwendeten PVA-Fasern eindeutig festgestellt. Bei den jodierten Zellulosefasern läßt sich die Interferenz indessen nicht ohne weiteres nachweisen, weil sie mit dem Zellulose reflex III₁ ($d = 3,13$ Å) zusammenfällt. Im Röntgendiagramm der nichtjodierten PVA-Fasern tritt an dieser Stelle keine Interferenz von PVA auf.

F. Cramer¹⁷⁾ hat später dasselbe Interferenzbild bei dem blauen Jodierungsprodukt der kristallisierten α -Amylose aus Stärke wiedergefunden und nimmt an, daß die Jodketten in den vorgebildeten Gitterhohlräumen der Amylose im Sinne der Annahme von West angeordnet sind, mit der Begründung, daß bei der Jodaufnahme keinerlei Änderung des Amylosegitters zu beobachten ist. Man muß annehmen, daß die Jodierung von Zellulose und PVA-Fasern anderen Gesetzen als bei den Einschlußverbindungen folgt. Die Jodaufnahme durch Zellulose und PVA erfolgt in dem angegebenen Konzentrationsgebiet zwar auch ohne Änderung des Gitters dieser Stoffe. Die Ursache hierfür ist aber nicht die Anwesenheit großer Hohlräume in ihren Gittern, sondern die Anwesenheit der gitterungeordneten Bereiche, in die das Jod eintritt. Es ist also nicht ohne weiteres möglich, von der interessanten niedermolekularen α -Amylose mit den definierten Kristallgitterhohlräumen Schlußfolgerungen auf die Einlagerung des Jods in Faserstoffe, zu denen

wir heute auch die Stärke¹⁸⁾ zählen müssen, zu ziehen.

Dampfdruckmessungen. Die Auffassung, daß das von der Faser aufgenommene Jod in der „blauen“ Form als polymere Ketten vorliegt, wird durch Dampfdruckmessungen bestätigt. Der Dampfdruck des Jods über den jodierten Fasern ist zwei Größenordnungen niedriger als der des kristallinen Jods.

Der Dampfdruck wurde in einer geschlossenen Glasapparatur bei 55° C gewichtsanalytisch bestimmt. Aus Tab. 11 geht hervor, daß das primär aufgenommene Jod den relativ höchsten Dampfdruck besitzt, der aber schon um eine Größenordnung niedriger liegt als der von kristallinem Jod. Nach der ersten Behandlung mit Wasser sinkt der Dampfdruck dann weiter auf die Hälfte ab und nach der zweiten Behandlung auf zwei Größenordnungen, bezogen auf den Dampfdruck des kristallinen Jods.

Tabelle 11

Dampfdruckmessungen an jodiertem Colvadur (Ausgangsjodgehalt 71,05% J) im Vergleich mit den Dampfdrucken nach der ersten und zweiten Behandlung mit Wasser

Zahl der Behandlungen mit Wasser	% J auf Faser im Gleichgewicht mit Dampf	mg J/Ltr. im Dampf-raum	Jod-Dampfdruck in mm Hg bei 55° C
0	71,05	5,58	0,450
1	23,45	3,28	0,25
2	7,39	0,28	0,026
–	Jod (krist.)	–	3,60

Nach den Ausführungen auf S. 143–145 kann man annehmen, daß das Jod nach der zweiten Behandlung mit Wasser ausschließlich in den gitterungeordneten Abschnitten in der blauen Form vorliegt. Der niedrige Dampfdruck macht es verständlich, daß bei der Aufnahme im EM Jod in genügender Menge in den Präparaten verbleibt.

Geometrische Anordnung der Faserabschnitte und Reaktionsablauf. Durch die Röntgenuntersuchung ist erwiesen, daß zu Beginn der Aufjodierung (bis zu etwa 12% J) und zu Ende der stufenweisen Dejodierung (ab etwa 9% J) Jod im wesentlichen nur in den gitterungeordneten Faseranteilen vorkommt. Da beim Entjoden durch Auswaschen Jod leichter aus den gitterungeordneten Bereichen austritt als das im Gitter gebundene Jod, wird das Ergebnis der Röntgenuntersuchung nur durch die Annahme verständlich, daß Jod über die gitterungeordneten Bereiche abgegeben wird, wobei es sich

¹⁵⁾ West, C. D., J. Chem. Physics, 15, 689 (1947).

¹⁶⁾ Die Theorie vgl. bei Schiebold, E., Kolloid-Z. 69, 281 (1934); vgl. auch die Darstellung bei Hess, K. und H. Kiessig, Z. physik. Chem. 193, 196 (1944); Kolloid-Z. 130, 15 (1953).

¹⁷⁾ Cramer, F., Chem. Ber. 84, 855 (1951); Angew. Chem. 64, 444 (1952).

¹⁸⁾ Kreger, D. R., Biochim. Biophys. Acta 6, 406 (1950); Hess, K. und H. Mahl, Z. Wiss. Mikr. 10, 329 (1955).

aus den gittergeordneten in die ungeordneten nachschiebt. Dieser Ablauf wird zunächst durch die geometrische Anordnung der beiden Ordnungszustände verständlich, die in dem Strukturmodell der Abb. 1 gegeben ist, das durch die elektronenmikroskopische Untersuchung der beschwerten Zellulosefasern nun auch für diese zutrifft.

Bei dem gekennzeichneten Weg beginnt die Umsetzung des Gitters aus der Richtung der Faserlängsachse, d. h. parallel zu den durchlaufenden Molekülketten, und zwar zunächst zwischen den Netzebenen (101) mit einem Abstand $d = 7,8 \text{ \AA}$, der zuerst gestört wird, was sich in der beobachteten Verunschärfung der A_0 -Interferenz äußert. Erst später werden die Reflexe A_2A_4 (A_3 vor A_4) unschärfer. Die anschließend sich mit zunehmender Jodaufnahme ausbildenden verschiedenen Jodierungsstufen mit den neuen Äquatorinterferenzen I_3 ($9/10 \text{ \AA}$), I_2 ($14/16 \text{ \AA}$) und I_1 ($20/21 \text{ \AA}$) lassen erkennen, daß die Jodierung keine Schichtgitterreaktion¹⁹⁾ nach Art der Xanthogenierung von Natronzellulose mit CS_2 ist, bei der sich mit steigender CS_2 -Aufnahme der der Äquatorinterferenz A_1 entsprechende Netzebenenabstand von $d = 12,6 \text{ \AA}$ kontinuierlich auf $19,5 \text{ \AA}$ aufweitet.

Die Übertragung des für die Jodierung gekennzeichneten Reaktionsablaufes auf andere Umsetzungen der Zellulose im Faserverband erscheint durch die analoge Feststellung gerechtfertigt, daß sich in allen untersuchten Fällen der Faserumsatz bis zu hohen Beträgen ohne erkennbare Änderung der Zelluloseinterferenzen vollzieht. Bei Veresterungs- und Verätherungsreaktionen erreicht der Betrag 50% vom Gewicht der Zellulose²⁰⁾. Bei Gültigkeit des in Frage stehenden Fasermodells liegt daher die Annahme nahe, daß auch hier im unmittelbaren Anschluß an die Umsetzung der gitterungeordneten Abschnitte die Reaktion auf die gittergeordneten übergreift. Man kann dementsprechend der Jodierung neben der Xanthogenierung auch die Azetylierung als einen weiteren Reaktionstypus gegenüberstellen.

Bei der Azetylierung von z. B. merzerisierter Ramie mit Essigsäureanhydrid/Natriumazetat (100° C) ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens aus dem ungeordneten Bereich in das Gitter so klein, daß trotz der verschiedenen Veresterungskonstanten für die drei OH-Gruppen in den Glukosegliedern der Ketten im zeitlichen Ablauf der typisch heterogen verlaufenden Umsetzung in jedem Zeitabschnitt nur das Substitu-

tions-Endprodukt (Triazetat) entsteht und sich im Röntgendiagramm neben Zellulose ausschließlich ausweist. Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit wird durch die relativ kleinen Hauptnetzebenenabstände zwischen den Molekülketten [$(101) A_0d = 7,25 \text{ \AA}$, $(101) A_3d = 4,43 \text{ \AA}$, $(200) A_4d = 4,05 \text{ \AA}$] verständlich, längs denen sich die Reaktion fortbewegt.

Die demgegenüber quasi homogen verlaufende Xanthogenierung der Natronzellulose läßt die kontinuierliche Verschiebung der Äquator-Inneninterferenz A_1 der Na-Cell I aus Baumwollinters nach einem Umsatz von $\gamma = 27$ erkennen. Die auffallend leichte Diffusion von CS_2 bzw. des daraus mit NaOH hervorgehenden

Dithiocarbonations $\text{S} = \text{C} \begin{matrix} \text{S}^- \\ \text{OH} \end{matrix}$ beim Übergang aus

dem ungeordneten Bereich in das Gitter der Na-Cell I wird bei dem verhältnismäßig großen Schichtenabstand von $12,6 \text{ \AA}$ und dem Eindringen längs dieser Schichten verständlich.

Die beobachteten diskontinuierlich auftretenden Zwischenstufen bei der Jodierung mit den Äquatorinterferenzen I_3 $d = 9/10 \text{ \AA}$ und I_2 $d = 15/16 \text{ \AA}$ und dem Endprodukt mit I_1 $d = 20/23 \text{ \AA}$ weisen der Jodierung in ihrem Typus eine Zwischenstellung zum heterogenen Typ der Azetylierung und der quasi homogenen Xanthogenierung zu.

Raumkonstanz der kristallinen Bereiche bei chemischen Umsetzungen. Bei der Jodierung von Zellulose wird bei dem Eindringen des Reagens ins Gitter eine Verunschärfung zunächst der Äquatorinterferenz A_0 der Zellulose II und erst anschließend von A_3A_4 bis zum Verschwinden der Doppelinterferenz zu einem diffusen Reflex beobachtet. Wir nehmen an, daß es sich bei dieser Art der Verunschärfung der Interferenzen weniger um eine fortschreitende Verkleinerung der Kristallite als vielmehr um eine zunehmende Störung des Gesamtgitters handelt, d. h. um eine nacheinander erfolgende Verwackelung der verschiedenen Netzebenenscharen. Da diese Verwackelung der Netzebenen bis zum fast vollständigen Verschwinden der Reflexe vor dem Auftreten der neuen Interferenzen führt, wird die beachtliche Frage nahegelegt, in welchem Verhältnis die so erzeugte Gitterunordnung zu dem vorgegebenen Zustand in den gitterungeordneten Faserbereichen steht. Die Frage hat Bedeutung für die Rekrystallisation bei der Entjodung durch Auswaschen, wie überhaupt bei jeder Rekrystallisation von Zellulose nach Störung des Gitterverbandes während chemischer Reaktionen, da verständlicherweise dann die Möglichkeit gegeben ist, daß sich dabei die Abgrenzung von gittergeordnetem und gitterungeordnetem Faserabschnitt gegenüber der ursprünglich gegebenen Abgrenzung verschiebt; nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial bei den

¹⁹⁾ Hess, K., H. Kiessig und W. Koblitz, Z. Elektrochem. 55, 697 (1951).

²⁰⁾ Hess, K. und C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) 15, 157 (1931).

untersuchten synthetischen Fasern und auch bei Zellulose scheint sich bei allen Vorgängen der Formung und der Rekristallisation immer für dasselbe Material etwa dieselbe Längsperiode einzustellen, und man kann wohl annehmen, daß dabei auch das Raumverhältnis für die beiden Abschnittstypen konstant bleibt. Immerhin bedarf diese Frage weiterer Aufmerksamkeit.

Begriff der inter- und intramizellaren Reaktion. Diese ursprünglich von J. R. Katz²¹⁾ für die Quellung namentlich von Zellulose gegebene und später allgemein für chemische Reaktionen²²⁾ an quellbaren Stoffen üblich gewordene Unterscheidung wird auf Grund von Feststellungen im Röntgendiagramm getroffen, indem Quellung bzw. chemischer Umsatz ohne Diagrammänderungen als Wirkung auf die zwischenmizellaren Räume aufgefaßt wird (intermizellare Reaktion), mit Änderung im Diagramm als Wirkung auf das Innere der kristallinen Mizelle (intramizellare Reaktion). Bei Gültigkeit des Strukturmodells der Abb. 1 auch für Zellulose trifft die klassische Auffassung über den Aufbau quellbarer Stoffe aus individuellen kristallinen Mizellen (Nägeli³⁾) einschließlich der späteren Modifizierungen („Fransenmizelle“ usw.) und damit der Begriff von inter- und intramizellarer Reaktion nicht mehr zu, da bei der neuen Auffassung gittergeordnete und gitterungeordnete Bereiche integrierende Bestandteile eines und desselben Strukturelementes der Fasern sind.

Diese Strukturelemente sind die Grundfibrillen (Elementarfibrillen), die nicht nur bei natürlichen, sondern auch bei gefällten Zellulosefasern im Elektronenmikroskop erwiesen sind (vgl. die folgende Mitteilung) und die eine Dickenverteilung zwischen etwa 100 und 300 Å²³⁾ bei unbegrenzter Länge haben. Will man den Mizellbegriff beibehalten, dann kann er sich bei Gültigkeit des Modells der Abb. 1 auch für Zellulosefasern nur noch auf die Grundfibrillen beziehen (Grundfibrille = Mizelle). Die intermizellaren Räume beschränken sich dann auf die zwischenfibrillären Räume, wobei zwischen Quellung bzw. Umsetzung in diesen Räumen bzw. ihren Grenzflächen und der Umsetzung der gitterungeordneten Fibrillenabschnitte röntgenographisch nicht unterschieden werden kann.

²¹⁾ Katz, J. R., *Erg. exakt. Naturwiss.* **3**, 365 (1923); *Trans. Farad. Soc.* **29**, 279 (1933).

²²⁾ Mark, H., *Z. Physik* **54**, 505 (1929); Hess, K. und C. Trogus, *Z. phys. Chem. (B)* **15**, 157 (1931).

²³⁾ Vgl. Hess, K., *Kunsts. Zellw.* **28** (1950).

Rückblick und Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung über die Anfärbung von Zellulosefasern durch Jod ist im Hinblick auf seine Eignung als Kontrastmittel bei der elektronenmikroskopischen Prüfung auf große Perioden durchgeführt worden. Dabei sind nicht nur die Grundlagen für eine der ältesten Reaktionen gegeben, die an Zellulose beobachtet wurde, sondern auch bisher unbekannte Zusammenhänge erschlossen, die für Reaktionen an Zellulose und damit an Fasern mit ähnlicher Ultratextur (Kollagen und andere Proteine) eine allgemeine Bedeutung haben dürften.

Die Auffindung der Farbreaktion von Zellulose in Zellwandpräparaten mit Jod in wäßriger JK-Lösung durch M. J. Schleiden²⁴⁾ geht auf dasselbe Jahr zurück wie die Entdeckung der Zellulose selbst durch A. Payen²⁵⁾ als die gerüstbildende Komponente der Zellwand. Die dabei zum Aufschluß der Zellulose mitverwendete konzentrierte Schwefelsäure wurde später von Fr. Schulze²⁶⁾ durch Chlorzink ersetzt. Die zunächst von botanischer Seite für Identifizierungszwecke herangezogene Färbung, deren dichroitischer Charakter von H. Ambronn²⁷⁾ erkannt wurde, diente später auch zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit von Zellulosepräparaten, wobei die aufschließenden Zusätze entfielen und die erzielte Höhe der Jodaufnahme als Ausdruck für die Reaktionsfähigkeit gemessen wurde²⁸⁾. Der besonderen Note, die K. Schwertassek²⁹⁾ der Jodaufnahme durch Annahme einer Beschränkung auf die „amorphen“ Faseranteile gegeben hat, ist bei der systematischen Darstellung gedacht worden. Der Vergleich der dichroitischen Eigenschaften der Jodfärbung von Zellulosefasern mit dem Dichroismus von Jodkriställchen (Ambronn) hat zunächst zu der Auffassung geführt, daß das Wesen der Reaktion zwischen Zellulose und Jod in einer gerichteten Einlagerung von Jodkriställchen in die Leerräume der Faser besteht³⁰⁾. Später ist diese Annahme von A. Frey-

²⁴⁾ Schleiden, M. J., *Pogg. Ann.* **43**, 391 (1838).

²⁵⁾ Payen, A., *C. rendus* **7**, 1052 (1838).

²⁶⁾ Schulze, Fr., vgl. Radlkofer, L., *A* **94**, 332 (1855).

²⁷⁾ Ambronn, Herm., *Ann. Phys. Chem.* **34**, 340 (1888).

²⁸⁾ Hübner, J., *J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 105 (1908); Schwälbe, C. G., *Chem. Ber.* **40**, 4523 (1907) u. a.

²⁹⁾ Schwertassek, K., *Mell. Text. Ber.* **1931**, 457.

³⁰⁾ Ambronn, Herm., *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* **6**, 228 (1888); vgl. auch Ambronn, Herm. und A. Frey, *Das Polarisationsmikroskop*, S. 178 (Leipzig 1926).

Wyssling³¹⁾ dahingehend präzisiert worden, daß das Jod mit dem starken Eigendichroismus des kristallinen Jods in dünner Schicht auf der Mizelloberfläche gerichtet adsorbiert sei: „Zur Ausbildung eines dreidimensionalen Gitters kommt es dabei wahrscheinlich nicht, denn sonst müßte das eingelagerte Jod Röntgeninterferenzen liefern.“ Nach der Strukturuntersuchung von West handelt es sich bei der Anfärbung von Zellulose und PVA um die gerichtete Einlagerung von diffundierten polymeren Jodketten, die sich nach der vorliegenden Versuchsführung auf die gitterungeordnete Phase der Fasern beschränkt. Der starke Farbunterschied des Dichroismus vor (gelb-dunkelrotbraun) und nach (farblos-tiefblau) dem Behandeln der primär mit J_2K angefärbten Fasern mit Wasser legt die Annahme nahe, daß der Bildung und der Anordnung der „blauen“³²⁾ Jodketten eine ebenfalls gerichtet-eingelagerte Vorverbindung mit vermutlich komplex gebundenem JK und Absorption nach dem blauen Ende des Lichtspektrums hin vorgeht, das beim Behandeln mit Wasser abgeführt wird, wobei dann erst die blauen Jodketten hervorgehen.

Aus der Strukturbestimmung der mit verschiedenen Jodgehalten beladenen Fasern geht überzeugend hervor, daß sich die Jodaufnahme nicht auf die gitterungeordneten Faserteile beschränkt, sondern daß ohne erkennbare Unstetigkeit in den Sorptionskurven bei Jodgehalten über $\sim 12\%$ sich auch das Gitter der Zellulose zunächst unter starker Störung verändert, um bei höheren Jodgehalten zugunsten neuer Interferenzen zu verschwinden. Beim Auswaschen des Jods mit Wasser wird das Zellulosegitter regeneriert, wobei das Jod über die gitterungeordneten Faserabschnitte austritt. Dieser Vorgang läßt sich durch die Auswaschbedingungen so steuern, daß bei völliger Neubildung des Zellulosegitters die gitterungeordneten Räume noch mit dem Jod der blauen Form erfüllt sind, wobei der Jodgehalt etwa $6-9\%$ und weniger beträgt. Derartig jodierte Fasern sind für die elektronenmikroskopische Untersuchung geeignet.

Da ein Übergang sich bei der Jodierung von den amorphen Abschnitten zu den kristallinen in der Sorptionskurve nicht abhebt, erscheint es schwierig, die Jodreaktion für eine quantitative Bestimmung der amorphen

Anteile in verschiedenen Fasern heranzuziehen, da ja doch mit einer in der Konzentration festliegenden Jodlösung gearbeitet werden müßte. Eine weitere Schwierigkeit ist die Bezugsgröße für Material mit 100% gitterungeordneter Zellulose.

Die Reaktion Zellulose/Thallium

(experimentell bearbeitet von R. Leipold)

Durchführung der Reaktion. Die von Ch. A. Harris und C. B. Purves³³⁾ angegebene Reaktion von Thalliumäthylat in Benzol mit Zellulose sieht eine Vorbehandlung der Faser mit wäßrigen Medien, anschließende Entwässerung mit Alkohol, Verdrängung mit Benzol und schließlich Trocknung über Paraffin und Schwefelsäure im Vakuum vor³⁴⁾.

Auch für die Einwirkung der Thalliumlösung, die wiederholt (zweimal) erfolgt, werden besondere Maßnahmen empfohlen, ohne die die Thalliumaufnahme niedrig bleibt. Wir haben die anfänglich – aus uns übrigens nicht ersichtlichen Gründen – stark schwankenden Werte für die Thalliumaufnahme erst reproduzierbar und die Reaktion für den vorliegenden Zweck überhaupt erst brauchbar gestalten können, als bei der Verdrängung des Methanols nicht Benzol, sondern Äther verwendet wurde und die ätherfeuchten Fasern ohne Trocknung³⁵⁾ mit der Thalliumäthylatlösung in Benzol zusammengebracht wurden. Wir haben dadurch den Eindruck gewonnen, daß für eine glatte Aufnahme von Thalliumäthylat durch Zellulose dem Äthyläther eine besondere Bedeutung zukommt³⁶⁾. Durch Variation von Konzentration und Einwirkungsdauer ermöglichte es sich so, die Höhe des Thalliumgehaltes reproduzierbar einzustellen und dadurch in einem genügend weiten Meßbereich ihren Einfluß auf die gitterungeordneten und gittergeordneten Faserabschnitte und damit die Grenze festzulegen, unterhalb der sich die Aufnahme auf die gitterungeordneten Abschnitte beschränkt.

Für die Reaktion wurden Schliff-Flaschen (lichtgeschützt [Purves] mit Gummistopfenverschluß³⁷⁾ verwendet, in die die ätherfeuchten Fasern (300–500 mg Zellulose) bei Feuchtigkeits- und Luftabschluß unter N_2 eingebracht und nach Zugabe der Thalliumäthylat/Benzollösung (20 bzw. $40\text{ cm}^3\text{ n/10}$) durch mehrstündiges Schütteln auf der Maschine umgesetzt wurden. Nach Beendigung wurde die Lösung abgossen und der gelblich gefärbte Faserrückstand kurz dreimal mit

³³⁾ Harris, Ch. A. und C. B. Purves, Paper Trade J. **110**, 29 (1940).

³⁴⁾ Vgl. besonders Assaf, A. G., R. H. Haas und C. B. Purves, J. Am. Camp. Soc. **66**, 59 (1944).

³⁵⁾ Auch eine zu scharfe Trocknung der Zellulose, z. B. bei 110°C , nach ihrer Vorbereitung vor Zugabe der Thalliumlösung hat sich für die glatte Aufnahme von Thalliumäthylat als ungünstig erwiesen.

³⁶⁾ Dabei kann aber auf die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel für Thalliumäthylat durchaus nicht verzichtet werden. Mit Thalliumäthylat und Ätherlösungen läßt sich nach unseren Erfahrungen die Thallisierung nicht durchführen.

³⁷⁾ Keine Glasschliffverschlüsse, da deren Dichtung wegen der Benzollöslichkeit aller uns zugänglichen Dichtungsmittel versagte.

³¹⁾ Frey-Wyssling, A., Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, S. 68/69 (Berlin 1935); als Autor für den Röntgenbefund wird Bion angegeben.

³²⁾ Cramer, F., Chem. Ber. **84**, 855 (1951).

Äther nachgewaschen. Bei Verwendung von Benzol zum Nachwaschen erniedrigt sich der Thalliumgehalt in den Fasern schwankend um etwa 5–15%. Zum Abdunsten des anhaftenden Äthers wurden die geöffneten Flaschen mehrere Stunden bei 105° C im Trockenschrank belassen.

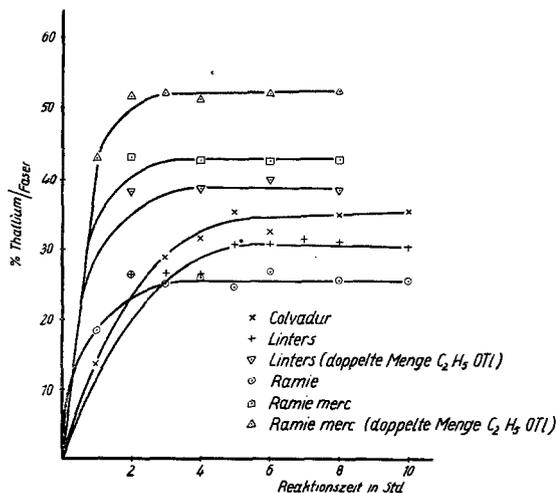


Abb. 18. Thalliumaufnahme durch Zellulose (Colvadur, Linters, Ramie) aus Thalliumäthylat/Benzol (300 mg Faser/20 cm³ und 40 cm³ n/10 Thallat) in Abhängigkeit von der Zeit

Einfluß von Zeit und Flottenverhältnis.

Aus Abb. 18 geht hervor, daß die Reaktion unter den gewählten Bedingungen (20° C, 20 cm³ n/10 Thallatlösung) nach 5 Std. beendet ist; da nach dieser Zeit noch über die Hälfte der vorgegebenen Thallatmenge in der Lösung vorhanden ist, ist der Stillstand der Reaktion nicht auf eine Erschöpfung an Reagens zurückzuführen. Die Höhe der Aufnahme hängt, wie aus Abb. 18 ersichtlich, von der Faserart ab, indem Colvadur die relativ höchste, Ramie die niedrigste Thalliumaufnahme zeigt. Alle diese Verhältnisse sind denen bei der Jodierung der Faser durchaus vergleichbar^{37a)}.

Aus äußeren Gründen mußte die Durchführung von Konzentrationsreihen analog wie bei der Jodierung unterbleiben.

In Abb. 18 ist der Einfluß des Flottenverhältnisses (300 mg Faser/20 cm³ und 300 mg Faser/40 cm³ n/10 Thallatlösung) gegeben, der sich wie in allen kolloiden Systemen im Sinne einer erhöhten Aufnahme des Reagens mit zunehmendem Flottenverhältnis auswirkt. Im Rahmen der vorliegenden Zielsetzung genügte diese Variation, um thallisierte Fasern mit verschiedenen, gut reproduzierbaren Thalliumgehalten für die Röntgenuntersuchung vorzubereiten.

Aus den Versuchen geht zur Genüge hervor, daß unter den neuen Versuchsbedingungen eine mehrmalige Behandlung der Fasern mit Reagenslösungen hoher Konzentration zur Vervollständigung der Thallisierung nicht notwendig ist.

^{37a)} Der Vergleich gilt ebenso für die Kongorot-Einlagerung in Zellulose, K. Hess und W. Gramberg, Kolloid-Z. 97, 87 (1941), s. bes. S. 89/90.

Auswaschversuche. Aus den in Kapitel A für die Jodierung angegebenen Gründen (vgl. S. 134) war eine Untersuchung über die Rücklösung des Thalliums aus den Fasern wichtig. Trifft die Ansicht zu, daß die Reaktion zwischen Zellulose und Thalliumäthylat im Sinne einer Substitution an den OH-Gruppen der Zellulose (Alkoholatbildung) verläuft:



dann ist zu erwarten, daß sich Thallium durch organische Solventien wie Benzol nicht aus der Faser herauslösen läßt. Tab. 12 zeigt, daß diese Erwartung im wesentlichen zutrifft.

Tabelle 12
Auswaschversuche an thallisierter Zellulose (Colvadur) vor der Methylierung

Vers.-Nr.	Auswaschmittel	Auswaschzeit	Ti-Gehalt in % vor dem Auswaschen	Ti-Gehalt in % nach dem Auswaschen	Ti-Verlust in %
49	Wasser	20 sec	17,1	3,9	77
		40 sec	17,1	2,1	88
		60 sec	17,1	0,0	100
30c	Methanol	5 min	17,1	13,0	24
28b	Benzol	5 min	12,8	9,9	23*
29b		5 min	14,2	10,2	28
30b		5 min	17,1	15,0	12

*) Diese Verluste sind möglicherweise dadurch zu erklären, daß die Thallatbildung unvollkommen ist und ein Teil des Thalliums noch als Thalliumäthylat in der Faser vorliegt, das durch Benzol extrahiert wird.

Mit Methanol werden erheblich größere Mengen des Thalliums aus der Faser gelöst (nach 5 min Schütteln Abfall des Thalliumgehaltes z. B. von 17,1% auf 13%). Durch Schütteln mit Wasser wird praktisch das gesamte aufgenommene Thallium aus den Fasern abgeführt.

Diese Empfindlichkeit des Zellulosethallates gegen Wasser gab Veranlassung, für die elektronenmikroskopische Untersuchung die thallisierten Fasern mit Jodmethyl nach Purves und Mitarb. umzusetzen, wobei unter Methylnahme Thalliumjodid gebildet wird, das sich voraussichtlich an den thallisierten Stellen der Faser ablagert. Thalliumjodid ist in Wasser praktisch unlöslich und wegen der Hochatomigkeit für die Kontrastwirkung bei der EM-Aufnahme besonders günstig.

Methylierung. Wir haben die Umsetzung der thallisierten Produkte mit Jodmethyl nach Purves in Benzollösung bei 80° C während 3½ Std. durchgeführt. Die Fasern färben sich dabei tief orange-gelb.

Die in Tab. 13 beispielsweise zusammengestellten Versuche lassen erkennen, daß der gefundene Methoxygehalt etwa der Erwartung entspricht (Berechnung unter Berücksichtigung des TiJ-Gehaltes in den Fasern). Wie man sieht, liegen die für OCH₃ berechneten Werte etwa 15–20% tiefer als die gefundenen. Durch Hydrolyse der Methylierungsprodukte und papierchromatographische Bestimmung der Spaltzucker hat sich die beachtliche Feststellung ergeben, daß auch die Methylierung der

Tabelle 13

Umsetzung von thallisierter Zellulose (Colvadur, Ramie nat., Linters nat.) bei verschiedenem hohem Thalliumgehalt mit Jodmethyl/Benzol (80° C)

Vers.-Nr.	Faserart	Thallisierung in Std.	Tl-Gehalt in %	OCH ₃ in % gefunden	in % rechnet
87	Colvadur	1	13,6	1,9	1,5
88	„	4	31,7	4,8	3,5
89	„	5	35,5	4,3	3,9
90	„	8	35,1	4,4	3,8
91	„	10	35,5	4,6	3,9
92	„	12	34,2	4,2	3,7
48	„	3*	33,0	4,7	3,6
93	Ramie				
	gebeucht	4	25,9	3,2	2,8
94	„	5	24,7	3,0	2,7
58	„	6	27,0	3,7	2,9
95	„	8	25,8	3,3	2,8
96	„	10	25,6	3,1	2,8
97	„	12	25,0	3,2	2,7
98	Linters				
	gebeucht	3	26,8	3,3	2,9
59	„	4	26,5	3,0	2,9
99	„	5	30,9	3,9	3,4
100	„	7	31,5	4,1	3,4
101	„	8	31,2	4,0	3,4
102	„	12	30,9	3,6	3,4

*) Bei 75° C thallisiert, sonst bei 20° C.

Thallate nicht zu einem konstitutionell definierten Zellulosemethylat führt, in dem eine bestimmte OH-Gruppe in den Glukoseresten methyliert ist, wie Purves und Mitarb. annahmen, sondern daß für die gebildete Methylzellulose eine statistische Verteilung der Methylgruppen in ähnlicher Weise gilt, wie dieses un-

längst von uns für das Methylierungsprodukt von Wolfram⁸⁸⁾ festgestellt wurde; papierchromatographisch wurden in der früher angegebenen Weise Glukose, Monomethylglukosen, Dimethylglukosen, Trimethylglukose und sogar Tetramethylglukose nachgewiesen. Auf eine quantitative Bestimmung wurde verzichtet.

Die Ursache für die um 15–20% höher liegenden Methylgehalte, als der Berechnung entspricht, läßt sich nicht sicher angeben. Wir halten es für möglich, daß bei der Aufarbeitung der Methylierungsprodukte ein gewisser Betrag von TlJ abgeführt wird.

Dichroismus. Die Zellulosefasern zeigen nach der Thallisierung oberhalb etwa 19% Thallium einen sehr schwachen, aber deutlich feststellbaren Dichroismus (besonders gut zu beobachten an Ramie-Fasern). Nach der Umsetzung mit Jodmethyl wird der Dichroismus deutlicher (gelb [Schwingungsebene und Faserrichtung gekreuzt] – braun [Schwingungsebene und Faserrichtung parallel]). Die Erscheinung wurde bei Colvadur, Ramie und Baumwolle beobachtet.

Röntgenuntersuchung. Die an Fasern mit aufsteigendem Thalliumgehalt vor der Methylierung durchgeführte Röntgenuntersuchung zeigt, daß ähnlich wie bei der Jodierung eine Grenze für die Aufnahme an Thallium besteht, unterhalb der keine Ände-

⁸⁸⁾ Hess, K., K. E. Heumann und R. Leipold, Lieb. Ann. 594, 119 (1955).

Tabelle 14

Röntgencharakterisierung von Ramie merz. mit steigendem Thalliumgehalt (vgl. Abb. 20 bis 23)

Vers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Zelluloseinterferenzen	Röntgencharakterisierung neue Interferenzen <i>d</i> in Å
166	0,6	4377	normal. RD von Cell II	
149 a	6,0	4300	Cell II; alle Interf. in Richtung Reflexionskreis verbreitert (Abb. 20)	I ₀ stärker als II ₀
145	24,3	4370	A ₀ sehr, sehr schwach, diffus, A ₃ A ₄ ziemlich scharf	I ₀ so intensiv wie A ₃ A ₄
	29,3	4146	Cell II; A ₀ s. schwach	I ₀ intensiv
146	29,8	4371	Cell II (Abb. 21)	I ₀ intensiv, einige Tl-Interf. orientiert
146	29,8	4392	Cell II (A ₃ A ₄ scharf getrennt, (120 mm) A ₀ verschwommen)	I ₀ , (10,5 Å), deutlich und scharf
138	50,1	4286	Cell II, A ₀ unscharf (Abb. 22)	I ₀ intensiv und scharf, Tl-Interferenzen
139	54,9	4297	keine Interferenzen von Cell II erkennbar (Abb. 23)	12,7 Å, als Ringinterferenz sehr intensiv

Tabelle 15

Röntgencharakterisierung von Ramie nat. mit steigendem Thalliumgehalt

Vers.-Nr.	% Tl	Film-Nr.	Zelluloseinterferenzen	Röntgencharakterisierung neue Interferenzen <i>d</i> in Å
50	18,7	4188	Cell I (vgl. Abb. 19)	I ₀ stärker als II ₀ , Tl-Linien
127	20,9	4295	Cell I	I ₀ intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
128	22,2	4289	Cell I	I ₀ intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
51	26,3	4194	Cell I	I ₀ intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
53	27,0	4179	Cell I	I ₀ intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien
52	27,1	4184	Cell I	I ₀ intensiv, scharf, Schichtlinien verbreitert, Tl-Linien

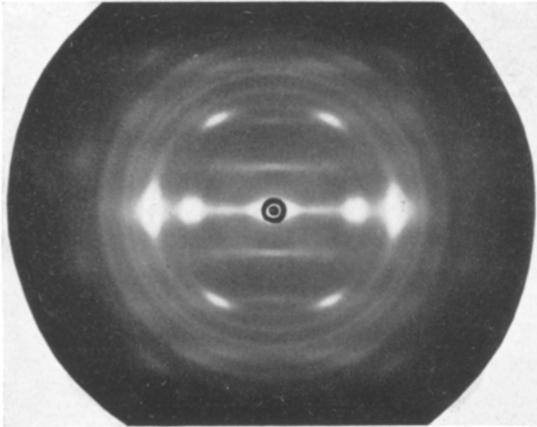


Abb. 19. Röntgenfaserdiagramm von Ramie nat. mit 18,7% Tl (Nr. 4188)

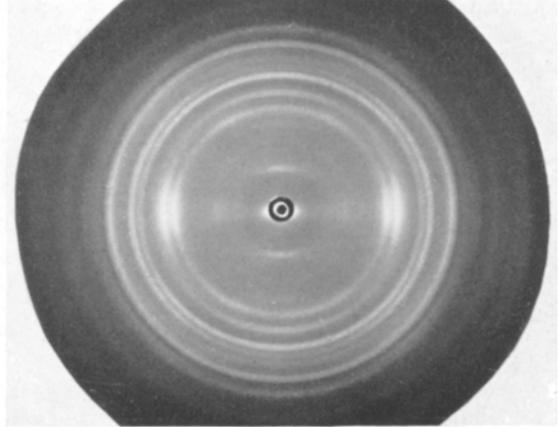


Abb. 21. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 29,8% Tl (Nr. 4371)

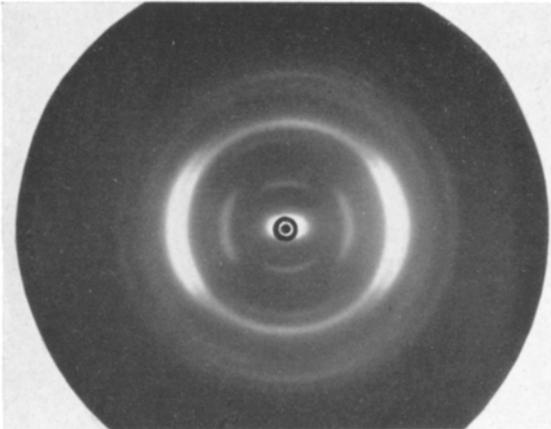


Abb. 20. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 6% Tl (Nr. 4300)

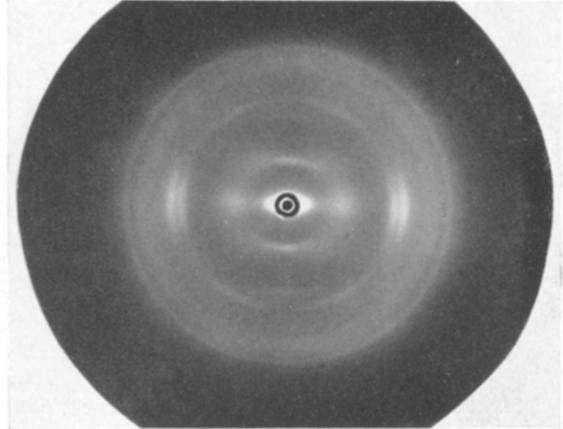


Abb. 22. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 50,1% Tl (Nr. 4286)

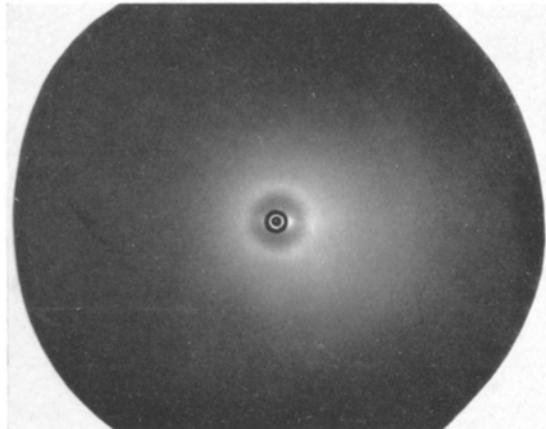


Abb. 23. Röntgenfaserdiagramm von Ramie merz. mit 55% Tl (Nr. 4297)

Tabelle 16
Röntgencharakterisierung von Colvadur mit steigendem Thalliumgehalt

Vers.- Nr.	% Tl	Film- Nr.	Röntgencharakterisierung	
			Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
31	21,6	4155	Cell II, schwach	I_0 mittel, TI-Ringe
130	26,6	4288	A_3A_4 getrennt, A_0 nicht erkennbar	I_0 deutlich, TI-Ringe
32	29,3	4146	Cell II, A_0 scharf	I_0 stark, TI-Ringe
33	32,7	4148	Cell II, schwach	I_0 mittel, TI-Ringe
34	34,8	4144	Cell-Interf. äußerst schwach	I_0 schwach, TI-Ringe
132	36,4	4292	wie 4288, aber schwächer	
17	42,9	4137	Cell II	I_0 mittel, TI-Ringe orientiert
35	47,2	4143	Cell II sehr schwach	I_0 mittel, TI-Ringe

zung im Röntgendiagramm der Zellulose feststellbar ist (vgl. Tab. 14, 15 und 16). Oberhalb dieser Grenze tritt ähnlich wie bei der Jodierung, aber ausgeprägter, die auffallende Erscheinung auf, daß auf dem Meridian an der Stelle ein Reflex erscheint, an der im Faserdiagramm der Zellulose die 1. Ordnung (010) liegen würde. Dieser Reflex ist bei der Zellulose aus dem auf S. 132 angegebenen Grund „verboten“.

Die Ausbildung dieser Interferenz erweckt zunächst den Eindruck, als ob sie zum Zellulosediagramm gehört (vgl. Abb. 19, Nr. 4188). Mit zunehmendem Thalliumgehalt wird sie aber immer intensiver und in Richtung der Schichtlinien stark verschmiert, so daß diese Interferenz einer neuen Netzebenenschar zuzuordnen ist, die mit dem Einbau des Thalliums in das Zellulosegitter in Zusammenhang steht. Abb. 19-23 geben in Ergänzung zu Tab. 14 Beispiele für die charakteristischen Interferenzerscheinungen für Ramie merz. mit Thalliumgehalten zwischen 6 und 55% Tl. Mit einem Thalliumgehalt von etwa 20-25% nimmt die Intensität der Zelluloseinterferenzen ab, während die in Frage stehende Interferenz intensiv bleibt. Es ist beachtlich, daß bei 55% Tl nur noch die ursprünglich meridiale Interferenz I_0 , allerdings mit vergrößertem d -Abstand, etwa 12,5 statt 10,5 Å, als intensiver Ring auftritt.

Wir möchten für eine Interpretation dieser Erscheinung den Hauptwert auf die Feststellung legen, daß diese Interferenz an sich nicht zum Zellulosediagramm gehört und daß ihr Auftreten den Eintritt des Thalliums in die gittergeordnete Phase beweist. Es ist durchaus möglich, daß bei der Thallisierung die Substitution der primären Alkoholgruppen an den Pyranoseringen zu stark mit Masse beladenen Netzebenen führt, daß An-

laß für das Auftreten der sogenannten 1. Ordnung gegeben. Die starke Verbreiterung der in Frage stehenden Interferenz in Richtung der Schichtlinien deutet darauf hin, daß durch die Aufnahme des Thalliums eine starke Defibrillierung im Sinne einer difform-diffusen Verteilung eingetreten ist.

Bei Colvadur mit etwa 25% Thallium erkennt man im Faserdiagramm eine große Periode von etwa 164 Å, die vor der Thallisierung nicht vorhanden ist. Wie weit für die Ausbildung dieser Interferenz das in das Gitter eingebaute Thallium maßgebend ist, läßt sich vorerst nicht entscheiden.

Die genannten Erscheinungen treffen für alle untersuchten Faserarten (Ramie, Baumwolle [beide in natürlichem und merzerisiertem Zustand] und Colvadur) zu.

Nach der Methylierung mit Jodmethyl treten scharfe und intensive Debye-Linien von Thalliumjodid auf, die gelegentlich eine Orientierung zeigen.

Wie aus den Tab. 17, 18 und 19 hervorgeht, liegt die Grenze für den Thalliumgehalt, bei der keine Beeinflussung der Zelluloseinterferenzen festzustellen ist, etwa zwischen 8 und 9% Thallium (Thalliumgehalt vor der Methylierung bestimmt). Oberhalb dieses Gehaltes nehmen Intensität und Schärfe der Zelluloseinterferenzen bis zum völligen Verschwinden der Interferenzen (bei etwa 35-36% Thallium) allmählich ab, wobei A_0 gegenüber A_3A_4 zuerst verschwindet. Auffallenderweise erkennt man I_0 nach der Methylierung bei den niedrigen Thalliumgehalten kaum noch oder nicht mehr, bei denen diese Interferenz vor der Methylierung schon deutlich hervortritt. In erster Näherung kann man daher wohl annehmen, daß bis zu einem Thalliumgehalt von 6-8% im wesentlichen nur die gittergeordneten Bereiche der Fasern thallisiert sind.

Tabelle 17
Röntgencharakterisierung von Ramie merz. mit steigendem Tl-Gehalt nach der Methylierung

Vers.- Nr.	% Tl	Film- Nr.	Röntgencharakterisierung	
			Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
169	0,6	4378	Cell II	
150	4,7	4331	Cell II	I_0 sehr schwach, Debye-Ringe von TIJ
149b	6,0	4299	Cell II	I_0 sehr schwach, Debye-Ringe von TIJ
151	8,3	4330	Cell II	Ring 10,2 Å, Debye-Ringe von TIJ
152	40,5	4334	keine Cell II	Ring 10,1 Å, TIJ
123a	42,6	4302	keine Cell II	Ring 9,8 Å schwach, TIJ
121	43,2	4280	keine Cell II	Ring 9,8 Å, TIJ
118	47,5	4285	keine Cell II	Ring 9,7 Å, breit; TIJ-Ringe; 4,2 Å, 3,3 Å schwach, 3,0 Å stark, 2,1 Å m.
119	48,1	4282	keine Cell II	Ring 10,6 Å, TIJ
120	52,9	4277	keine Cell II	Ring 10,0 Å, TIJ

Tabelle 18

Röntgencharakterisierung von Ramie nat. mit steigendem Thalliumgehalt nach der Methylierung

Vers.- Nr.	% Tl	Film- Nr.	Röntgencharakterisierung	
			Röntgeninterferenzen	neue Interferenzen d in Å
170	0,4	4388	Cell I	I_0 schwach
141	20,9	4287	Cell I	I_0 mittel, TLJ-Ringe
142	22,2	4291	Cell I	I_0 schwach, TLJ-Ringe etwas orientiert
94	24,7	4245	Cell I	Ring 10 Å, TLJ-Ringe etwas orientiert
96	25,6	4247	Cell I	I_0 schwach, TLJ-Ringe etwas orientiert
93	25,9	4244	Cell I	Ring 10,3 Å schwach, TLJ-Ringe etwas orientiert

Tabelle 19

Röntgencharakterisierung von Colvadur mit steigendem Thalliumgehalt nach der Methylierung

Vers.- Nr.	% Tl	Film- Nr.	Röntgencharakterisierung	
			Zelluloseinterferenzen	neue Interferenzen d in Å
153	4,7	4329	Cell II	TLJ-Ringe
154	9,3	4333	Cell II	I_0 schwach, TLJ-Ringe
87	13,6	4246	Cell II schwach	TLJ-Ringe
143	26,6	4298	Cell II äußerst schwach	Ring 10,5 Å, TLJ-Ringe
89	35,5	4249	keine Cell II	Ring 10,2 Å, TLJ-Ringe
91	35,5	4248	keine Cell II	Ring 10,2 Å, TLJ-Ringe
144	36,4	4296	Cell II praktisch verschwunden	Ring 9,8 Å, TLJ-Ringe

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden daher Methylierungsprodukte von thallisierten Fasern mit einem Thalliumgehalt von 6–8% herangezogen.

Vergleich von Jodierung und Thallisierung

Wenn auch die Versuche über die Thallisierung von Zellulose durchaus noch nicht mit der gleichen Gründlichkeit wie bei der Jodierung durchgeführt werden konnten, so läßt sich doch zweifelsfrei erkennen, daß die Analogie beider Reaktionen eine recht weitgehende ist.

Abgesehen davon, daß auch Thallium über die gitterungeordneten Bereiche hinaus in das Zellulosegitter einzudringen vermag, sind in beiden Fällen auch die Gitteränderungen ähnlich, indem die 1. Ordnung auf dem Meridian auftritt, bei der Thallisierung in stärkerem Ausmaße als bei der Jodierung, und die Zelluloseinterferenzen schließlich zugunsten der neuen Interferenzen völlig verschwinden. Auch die nach den EM-Beobachtungen nunmehr bei Zellulose ebenfalls zu erwartenden meridialen Röntgenreflexe für die großen Perioden sind in beiden Fällen angedeutet. Die intensiven und scharfen neuen Äquatorreflexe der jodierten Fasern konnten bei der Thallisierung nicht beobachtet werden.

Berücksichtigt man, daß Jod nach dem Behandeln der primär jodierten Fasern mit Wasser in Form von polymeren Jodketten, die difform-diffus verteilt sind, eingelagert ist, dann drängt sich die Frage auf, ob bei der

Thallisierung ein vergleichbarer Verteilungszustand in Frage kommt. In diesem Falle würde es sich um Ketten von Thallium bzw. Thalliumoxyd handeln und nicht um eine Substitution im Sinne der auf S. 150 angegebenen Umsetzung. Für eine solche Verteilung könnte die starke Verbreiterung der 1. Ordnung in Richtung der Schichtlinien aufgefaßt werden. Die Periodizität der Thalliumkette würde dann zufällig der 1. Ordnung der Zellulose entsprechen. Die Klärung dieser Frage bedarf einer gründlichen Nachprüfung.

Die Versuche über die Jodierung einschließlich der Dampfdruckmessungen sind von R. Steinmann, die Röntgenuntersuchung von H. Kiessig und die polarisationsoptische Charakterisierung von Frau I. Avisiers ausgeführt worden. Frau Lehnert sei für ihre bewährte Hilfe bei den Röntgenaufnahmen, R. Leopold für die Durchführung der Versuche über die Thallisierung und Fräulein O. Schorsch/Bomlitz für ihre bei der Ergänzung der Jodierungsversuche ausgezeichnete Hilfe gedankt.

Der Geschäftsleitung der Firma Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H./Köln, insbesondere Herrn Direktor Dr. W. Fremery, danken wir für das fördernde Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. Gerd Wolff/Bomlitz für das Entgegenkommen, daß die Arbeit nach meiner Berufung zur Firma Wolff & Co./Walsrode in diesem Werk beendet werden konnte.

Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Untersuchung durchgeführte Jodierung und Thallisierung von Zellulose war durch die Beobachtung veranlaßt, daß derartige, in geeigneter Weise „angefärbte“ Zellulosefasern charakteristische große Perioden in Faserrichtung im Elektronenmikroskop erkennen lassen.

Die Voraussetzung für das Auftreten dieser Perioden ist zwecks Kontrastierung die Einlagerung von Jod bzw. Thallium ausschließlich in den gitterungeordneten Bereichen der Präparate. Die Jodierung wurde mit wäßrigen Jod-Jod-Kalium-Lösungen durchgeführt, die Thallisierung nach Purves durch Einwirkung von Thalliumäthylat in Benzollösung auf die ätherfeuchten Fasern. In beiden Fällen wurde festgestellt, daß in Abhängigkeit von der Konzentration der Reagenzien diese oberhalb charakteristischer Schwellenwerte auch in das Gitter der Zellulose eindringen und zur Ausbildung neuer Röntgendiagramme führen, die der Ausdruck einer im Gitter gerichteten Einlagerung der schweren Atome sind.

Es wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen die Einlagerung ausschließlich in den gitterungeordneten Faserabschnitten erfolgt. Auf Grund der Feststellung, daß beim Aufbau z. B. der Zellulose-Jod-Verbindungen zuerst die gitterungeordneten Faserabschnitte und anschließend die gittergeordneten umgesetzt werden, beim Abbau durch Behandeln mit Wasser das Jod aus den ungeordneten Bereichen zuerst austritt und Jod aus den Gitterbereichen in die ungeordneten nachrückt, wird ein allgemein gültiger Mechanismus für die chemische Umsetzung in Zellulosefasern abgeleitet. Dieser Mechanismus ist dadurch charakterisiert, daß die Moleküle der Reagenzien sich in Richtung der Zelluloseketten bewegen und nicht quer dazu. Dies wird durch die elektronenmikroskopisch erschlossene Feinstruktur der Zellulose verständlich, bei der die gittergeordneten und gitterungeordneten Bereiche in periodischer Wechselfolge in Richtung der Faserlängsachse angeordnet sind.

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Zur Anwendung der Gibbsschen Adsorptionsgleichung auf Lösungen grenzflächenaktiver Elektrolyte

Von *H. Lange*

Mit 2 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 24. Februar 1957)

In den letzten Jahren ist vielfach die Frage diskutiert worden, in welcher Form die Gibbssche Adsorptionsgleichung bei Lösungen von Elektrolyten, insbesondere von Paraffinkettensalzen, anzuwenden ist. Für verdünnte Lösungen undissoziierter Stoffe gilt

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad [1]$$

Hierin ist Γ die Zahl der pro cm^2 Grenzfläche adsorbierten Mole der gelösten Substanz, a deren Aktivität und γ die Grenzflächenspannung. Ist jedoch der gelöste Stoff ein vollständig dissoziierter Stoff, so ist nach Guggenheim (1) vor RT der Faktor 2 zu setzen, so daß man erhält

$$\Gamma = \frac{1}{2 RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad [2]$$

Die Gültigkeit dieses Faktors 2 ist vielfach bestritten worden. Eine Zusammenstellung der Literatur findet sich bei Ohlenbusch (4). Unbestritten und theoretisch ohne weiteres ableitbar ist jedoch, daß der Faktor 2 fortfällt, wenn neben dem grenzflächenaktiven Elektrolyten noch ein großer Überschuß eines gewöhnlichen Salzes anwesend ist. Das gleiche gilt auch, wie Roe und Brass (6) gezeigt haben, wenn die Summe s der molaren Konzentrationen von grenzflächenaktivem

und inaktivem Elektrolyten und somit die Ionenstärke konstant gehalten wird, vorausgesetzt, daß alle Ionen die gleiche Wertigkeit haben. In diesem Fall kann auch $d \ln a$ gleich $d \ln c$ gesetzt werden, wobei c die molare Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes ist. Man erhält also

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad [3]$$

(für konstante Ionenstärke)

Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit einer unmittelbaren experimentellen Nachprüfung der Gültigkeit des Faktors 2 in Gl. [2]. Man mißt γ für zwei Reihen von Lösungen. Die Lösungen der einen Reihe enthalten ein Paraffinkettensalz in verschiedenen Konzentrationen c ohne weiteren Zusatz. In der anderen Reihe enthalten die Lösungen außerdem ein gewöhnliches Salz, etwa NaCl , wobei c variabel, aber s konstant ist. Diese Reihe enthält als Endglied eine NaCl -freie Lösung des Paraffinkettensalzes mit der Konzentration $c = s$. Für diese Lösung kann Γ aus dem Gefälle der γ , $\log c$ -Kurve für konstantes s im Endpunkt $c = s$ nach Gl. [3] berechnet werden. Für die gleiche Lösung kann Γ aber auch aus der γ , $\log c$ -Kurve für durchweg NaCl -freie Lösungen nach Gl. [2] berechnet werden. Durch Vergleich der aus den beiden