

# Röntgenographische Untersuchungen an gefärbter Cellulose : ein Beitrag zur Theorie der Färbungen

Autor(en): **Bion, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **1 (1928)**

Heft III

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-109165>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Röntgenographische Untersuchungen an gefärbter Cellulose. Ein Beitrag zur Theorie der Färbungen

von F. Bion.

(10. I. 28.)

Inhalt: Die Arbeit enthält röntgenographische Untersuchungen über Einlagerung der anorganischen und organischen Farbstoffe in der Ramiefaser. Es zeigt sich, dass anorganische Farbstoffe im allgemeinen als regellos orientierte Kriställchen in der Faser eingelagert sind, während die organischen Farbstoffe in amorpher Form an den Micelloberflächen adsorbiert zu sein scheinen. — Als neue interessante Tatsache wird auch gefunden, dass sich die Grösse der Faserkriställchen beim Färben ändert, wohl infolge Koagulation durch die heisse Salzlösung des Färbebades.

### 1. Einleitung und Ziel.

Auf zwei verschiedenen Wegen begehen sich die Untersuchungsmethoden in der Färberei. Ein Zweig befasst sich mit dem Färbevorgang, der andere mit der fertig gefärbten Faser. Ersterer bedient sich vorwiegend chemischer, letzterer physikalischer Methoden.

Der *Färbevorgang* spielt sich praktisch immer in wässriger Lösung ab, deshalb sind die Färbebäder, Flotten genannt, und deren Veränderungen Hauptuntersuchungsobjekt des Färbeprozesses. Oft gelingt es aus dem Verhalten des Färbebades allein, Schlüsse auf die Art der Fixierung des Farbstoffes auf der Faser zu ziehen. Dabei zeigt sich, dass der Färbevorgang wohl nicht durch ein einheitliches Schema wiedergegeben werden kann, sondern je nach dem Farbstoff sehr verschiedenartig ist. Aus dem Verhältnis der Farbstoffmenge auf der Faser und in der Lösung, bei verschiedenen Konzentrationen des Farbstoffes im Färbebad, kann man drei Arten der Fixierung erkennen: 1. Der Farbstoff ist in der Faser gelöst. 2. Er ist adsorbiert. 3. Er ist chemisch gebunden. Für jede dieser Gruppen sind wohl Beispiele bekannt, aber bei den meisten Farbstoffen ist es bis heute durchaus unsicher, in welcher Weise er auf der Faser fixiert wird.

Die Untersuchung der Färbebäder wird mit chemischen und zum Teil auch kolloidchemischen Methoden durchgeführt; denn

oft ist der wichtigste Bestandteil der Flotte, der Farbstoff, kolloid gelöst.

Die Faser, die gefärbt wird, ist ein typisches Kolloid, und als *Samenhaar* oder *Bastfaser* je nach der Herkunft von verschiedenem, morphologischem Bau. Daraus ersieht man, dass der Färbevorgang bis zu einem gewissen Grade immer ein Problem der Kolloidchemie ist.

Bei der Untersuchung der Färbung ist die *fertig* gefärbte Faser das Objekt, und man geht darauf hinaus, zu sehen, wie

1) der Farbstoff auf der Faser fixiert wird (gelöst, adsorbiert, chemisch gebunden);

2) der aufgenommene Farbstoff sich gegen äussere Einflüsse verhält (Licht- und Waschechtheit usw.).

Natürlich ist die Art der Fixierung des Farbstoffes für sein Verhalten gegen äussere Einflüsse ausschlaggebend. Denn es ist nicht gleichgültig, ob der Farbstoff an der Oberfläche der Faser haftet, oder ob er in sie eindringt. Im ersteren Falle werden äussere Einflüsse dem Farbstoff mehr Schaden zufügen können als im zweiten, wo er im Inneren der Faser nach aussen hin besser geschützt ist. In vielen Fällen kann man umgekehrt aus dem Verhalten des Farbstoffes Aussagen über seine Fixierung auf der Faser machen. So nimmt man bei der Indigofärbung an, dass sie nicht fest auf der Faser haftet, weil sie nicht reibeht ist.

Im folgenden werden wir uns auf Untersuchungen über die Art der *Fixierung* des Farbstoffes auf der Cellulosefaser beschränken. Als Ausgangsmaterial dienen uns gefärbte *Ramiefasern*, die Methoden sind physikalischer Natur: nämlich optisch und *röntgenographisch*.

*Ziel* der Arbeit ist das Studium von Färbungen auf Grund *röntgenographischer* Befunde.

## 2. Über den Bau der Ramiefaser.

Da die Untersuchungen an gefärbter Ramie durchgeführt wurden, wird es zweckmässig sein, sich über ihren Bau zu orientieren. Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man, dass die Faser im Inneren von einem Hohlraum, dem Lumen, durchzogen ist. Irgendwelche andere Strukturelemente sind auch im Ultramikroskop nicht zu erkennen. Nach der Micellartheorie von NÄGELI sind organische Gebilde wie Fasern, Stärkekörner usw. aus kleinen Kristalliten, Micellen, aufgebaut. Die Bausteine des

Körpers sind nicht die Moleküle, sondern Molekülaggregate. Aus Untersuchungen AMBRONNS<sup>1)</sup> weiss man, dass diese Micelle<sup>2)</sup> der Cellulose stäbchenförmig oder wenigstens stäbchenartig angeordnet sind. Das konnte er mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes zeigen: Beobachtet man gedehnte Cellulosegele unter gekreuzten Nicols, so leuchten sie auf: sie sind stark doppelbrechend. Diese Doppelbrechung setzt sich zusammen aus der Eigendoppelbrechung der anisotropen Micelle und aus der Doppelbrechung, die durch die Form und Anordnung der Teilchen entsteht, der sogenannten Formdoppelbrechung, in diesem Falle der *Stäbchen-Doppelbrechung*. Bei Cellulose überwiegt der Anteil der Eigendoppelbrechung den der Formdoppelbrechung um ein Beträchtliches. Durch Imbibition der gedehnten Gele mit Flüssigkeiten verschiedenen Brechungsvermögens lässt sich die Gesamtdoppelbrechung derselben kontinuierlich verändern. Wählt man die Flüssigkeit, mit der man die intermicellaren Räume ausfüllt, so, dass ihr Brechungsindex demjenigen der Micelle gleich wird, so verschwindet die Stäbchendoppelbrechung, man erhält die Eigendoppelbrechung der Teilchen allein. Die Eigendoppelbrechung lässt sich also getrennt von der Stäbchendoppelbrechung beobachten. Auch die Form der Teilchen lässt sich mit einiger Sicherheit bestimmen aus der sog. Formdoppelbrechkungskurve: das ist die Kurve, die man erhält, wenn man die Doppelbrechung für eine Reihe von Einlagerungsflüssigkeiten mit stetig steigendem Brechungsindex aufzeichnet. Nach der Theorie der Mischkörper von O. WIENER<sup>3)</sup> entspricht die bei Cellulose erhaltene Kurve einem System von parallelen Zylinderchen, die gegenüber der Wellenlänge des Lichtes klein sind. Die Bestimmung der Formdoppelbrechkungskurve ist bei den nativen Fasern mit grossen Schwierigkeiten verbunden: 1. weil der Anteil der Formdoppelbrechung sehr klein ist, und 2. weil die Fasern in den Imbibitionsflüssigkeiten mit hohem Brechungsindex (organische Flüssigkeiten) zu quellen beginnen, und deshalb die Messung unmöglich machen. Dennoch gelang es MÖHRING<sup>4)</sup> einen Teil der Stäbchendoppelbrechkungskurve von nativen Fasern aufzunehmen und dadurch den Aufbau der Faser aus stäbchenförmigen Micellen festzustellen. Wir können also annehmen, dass die Micelle der Ramiefaser wirklich kleine, parallel angeordnete Stäbchen sind.

---

<sup>1)</sup> AMBRONN, Nachrichten der K. Ges. zu Göttingen 1919, math.-phys. Klasse. — Ders., Koll. ZS. **18**, 90 u. 273, 1916; **20**, 173, 1917.

<sup>2)</sup> Dieses Wort ist ein Neutrum: das Micell; pl. die Micelle.

<sup>3)</sup> O. WIENER, Abh. d. sächs. Ges. d. Wiss. **32**, 336, 1912.

<sup>4)</sup> MÖHRING, Ambronn-Festschrift, 162ff., 1926.



Auch mit einer anderen Methode konnte man das Vorhandensein von parallel gerichteten Teilchen beweisen, nämlich mit Röntgenstrahlen.

SCHERRER und HERZOG zeigten, dass viele Körper, die lange Zeit für amorph angesehen wurden, kristallinischer Natur sind; man konnte an ihnen mit Röntgenstrahlen Kristallinterferenzen nachweisen. Der Beweis, dass die Teilchen parallel gelagert sind, wird mit dem *Faserdiagramm*<sup>1)</sup> geleistet. Durchleuchtet man ein Bündel von parallelen Fasern senkrecht zur Achse, so erhält man ein Diagramm, das sich von einem Pulverdiagramm dadurch unterscheidet, dass an Stelle der Kreise sich ein symmetrisches System von Punkten befindet. Bei Diagrammen von regellos orientierten Teilchen erhält man Ringe, weil alle Ebenen der Teilchen in allen möglichen Lagen den Röntgenstrahl reflektieren. Bei orientierter Anordnung hingegen sind nur noch in *bestimmten Lagen* reflektierende Netzebenen vorhanden, deshalb erhält man nicht mehr die ganzen Ringe, sondern nur noch Teilstücke von ihnen. Auch die vollständige, oder nur teilweise Orientierung<sup>2)</sup> ist an der Form der Punkte erkennbar. Liegen die Achsen der Micelle nicht alle genau parallel, dann werden die Punkte des Faserdiagrammes zu kleinen Kreisbögen ausgezogen, die um so länger sind, je grösser die Desorientierung ist (Fig. 11, 12).

So ist mit verschiedenen Methoden der Beweis erbracht worden, dass die Cellulosefaser aus Micellen aufgebaut ist. Diese Micelle sind kristallinisch und der Faserachse parallel gerichtet.

Man kann sich noch fragen, ob die röntgenometrisch nachgewiesenen Kriställchen mit den Micellen identisch sind, oder ob die Micelle selbst grössere Gebilde, aus parallel gerichteten Kriställchen aufgebaut sind. Der Fall, dass das Micell ein Aggregat unorientierter Teilchen ist, scheidet von selber aus, weil man dann kein Faser-, sondern ein Ringdiagramm erhalten würde.

Nach einer von SCHERRER<sup>3)</sup> angegebenen Formel kann man aus der Halbwertsbreite der Interferenzlinien die Grösse von Kristalliten berechnen. Gelingt es nun auf irgend einem anderen Wege, die Grösse der Micelle zu bestimmen, dann besitzt man sofort Werte, aus denen hervorgeht, ob Micell- und Mikrokristall identisch sind oder nicht. Diese Frage ist, wenn auch noch nicht befriedigend, gelöst worden unter Heranziehung von Diffusions-

---

<sup>1)</sup> SCHERRER, Beitrag zu Zsigmondys Kolloidchemie, 3. Aufl. — POLANYI, Die Naturw. **9**, 320, 1921.

<sup>2)</sup> POLANYI u. WEISSENBERG, Zeitschr. f. Phys. **7**, 181, 1921.

<sup>3)</sup> SCHERRER, Zsigmondys Kolloidchemie l. c.

versuchen. Nach AMBRONN<sup>1)</sup> kann man, wenn man bestimmte Bedingungen einhält, die Ramie acetylieren und nitrieren, ohne dass die Faserstruktur darunter leidet. Acetyl- und Nitrocellulose mit Faserstruktur lassen sich in Lösung bringen und Diffusionsversuchen unterwerfen, um daraus die Grösse der Teilchen zu bestimmen. Aus solchen Versuchen fand HERZOG<sup>2)</sup>, dass die Grössenordnung der Teilchen mit der auf röntgenographischem Wege ermittelten übereinstimmte. Es ist somit glaubhaft gemacht, dass die Kristallite mit den Micellen identisch sind, d. h. die Micelle sind nach diesen Untersuchungen Einkristalle.

Eine weitere Frage, die bei der Struktur der Faser interessiert, ist die nach den Kräften, welche die Micelle im Faserverbände zusammenhalten. Da kann man sich zwei Fälle denken:

1) Die Kriställchen halten durch Adhäsion ohne fremdes Bindemittel zusammen, ähnlich wie in einem gezogenen Kupferdraht, der ja auch ein Faserdiagramm liefert.

2) Die Micelle werden durch eine Zwischensubstanz verbunden. Das letztere scheint hier wahrscheinlicher zu sein, obwohl eine genaue chemische Definition dieser Zwischensubstanz noch nicht vorliegt. Eine Stütze für diese Annahme bilden die Quellungserscheinungen, und vor allem ihre röntgenographische Erschliessung durch KATZ<sup>3)</sup>. Bei der Quellung nämlich nimmt die Faser an Volumen zu, und zwar ist die Ausdehnung quer zur Faserachse viel grösser als längs der Faserachse. Sie beträgt in der Querrichtung 16%, in der Längsrichtung je nach den Autoren 2— $\frac{1}{10}$ %<sup>4)</sup>. Würde das Quellungsmittel in das Kristallgitter aufgenommen, so würden sich die Gitterdimensionen ändern, was man sofort aus dem Diagramm sehen müsste. Untersuchungen von KATZ haben aber gezeigt, dass bei der Quellung in Wasser und Neutralsalzlösungen die Gitterabstände der Cellulose sich nicht ändern, woraus ziemlich sicher folgt, dass die Ursache der Quellung in der Zwischensubstanz liegt. Da die Zwischensubstanz keine Interferenzringe gibt, ist sie als amorph zu betrachten. HERZOG glaubt, dass die Zwischensubstanz *amorphe Cellulose* sei<sup>5)</sup>, was nicht so unmöglich erscheint, weil der gleiche chemische Körper in verschiedenen Konfigurationen mit verschiedenen Kristallisationsfähigkeiten vorkommen kann.

<sup>1)</sup> AMBRONN, Diss., Jena 1914.

<sup>2)</sup> HERZOG, Journ. of phys. Chem. **30**, 457, 1926.

<sup>3)</sup> KATZ, Ergebn. d. exakt. Naturw., Bd. **3**, 1924 u. Bd. **4**, 1925.

<sup>4)</sup> KATZ, l. c.

<sup>5)</sup> HERZOG, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 1258, 1925.

Über die Kristallsymmetrie<sup>1)</sup> der Cellulose liegen Messungen von HERZOG und JANCKE vor, die an Pulver- und Faseraufnahmen ausgeführt wurden. Sie kommen zum Schluss, dass die Cellulose-Kristallite dem rhombischen System angehören, und dass im Elementarbereich nur vier Dextrosereste<sup>2)</sup> enthalten seien.

### 3. Optische Erscheinungen an gefärbten Fasern.

Unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet, sind gefärbte Fasern oft *dichroitisch*, d. h. je nach dem die Fasern parallel oder senkrecht zur Schwingungsebene des linearpolarisierten Lichtes liegen, erscheinen sie in verschiedenen Farben. Diese Erscheinung besitzen die Fasern nicht nur, wenn sie mit organischen Farbstoffen, sondern auch wenn sie mit Salzen und Elementen gefärbt werden. Die letzteren gelten nicht als Färbungen im technischen Sinne; sie werden nicht durch Aufziehen des Farbstoffes, sondern durch Niederschlagen der Elemente aus der in der Faser imbibierten Lösungen erhalten. Diese Färbungen gleichen kolloiden Lösungen, wobei der Faser die Rolle eines Schutzkolloides zukommt. So kann man z. B. die Farbe einer Silber- oder Goldfärbung je nach der Art des Reduzierens von rot bis grau variieren. Die Färbung mit Elementen gelingt in allen jenen Fällen, in welchen man vom betreffenden Element kolloide Lösungen erhalten kann. Man kann die Faser mit folgenden Stoffen<sup>3)</sup> färben: P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Br, J, Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Hg. Von den genannten sind nur die Färbungen mit Phosphor und Schwefel nicht dichroitisch.

Das Zustandekommen des Dichroismus ist nach der Ansicht AMBRONNS durch eine *orientierte* Einlagerung *anisotroper* Teilchen bedingt. Als Beweis führt er die Tatsache an, dass viele Farbstoffkriställchen den gleichen Dichroismus aufweisen wie die Färbung selber. So stimmt z. B. der Dichroismus der Kongorotfärbung nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit dem des Kongorotfarbstoffes<sup>4)</sup> überein. AMBRONN gelang es auch, von Elementen dichroitische Kriställchen zu erhalten; so von Jod, und unter besonderen Vorsichtsmassregeln sogar von den kubischen Metallen: Gold und Silber<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> HERZOG, Journ. of phys. Chem., l. c.

<sup>2)</sup> HERZOG u. JANCKE, ZS. f. angew. Chemie **34**, 385, 1921.

<sup>3)</sup> FREY, Naturw. **13**, 403, 1925.

<sup>4)</sup> NEUBERT, Kolloidchem. Beihefte **20**, 252, 1926.

<sup>5)</sup> AMBRONN, ZS. f. wissensch. Mikrosk. **22**, 349, 1905.

Ausser Cellulose kann man auch Seide und Wolle dichroitisch färben.

Dichroitische Cellulosefärbungen erhält man mit den meisten direkten Baumwollfarben, und mit vielen basischen und sauren Farbstoffen. Bei den letzteren tritt jedoch der Dichroismus nur dann auf, wenn die Faser weder vor- noch nachgebeizt wird. Durch die Vor- oder Nachbehandlung der Faser wird nämlich der Dichroismus sehr stark herabgesetzt oder zum Verschwinden gebracht. Dieses merkwürdige Verhalten Beizen gegenüber führen viele Autoren auf eine chemische Bindung des Farbstoffes mit der Beize zurück. Der Dichroismus mit organischen Farbstoffen gefärbter Fasern wird von Fox<sup>1)</sup> durch orientiertes Einlagern der Farbstoffkriställchen erklärt.

Wie die späteren Untersuchungen zeigen (s. Abschnitt 6), darf der Dichroismus bei Metallfärbungen z. B. durch Silber und Gold nicht durch orientierte Einlagerung anisotroper Kriställchen gedeutet werden. Die Röntgenaufnahmen<sup>2)</sup> zeigen vielmehr, dass die Teilchen *regellos* liegen und dass es sich um kleine regulär kristallisierte Ultramikronen handelt. Nähere Berechnungen der Wiener'schen Formel<sup>3)</sup> zeigen auch, dass mit den *gewöhnlichen* optischen Konstanten des Silbers unter Zugrundelegung einer stäbchenförmigen Anordnung der Teilchen der richtige Wert des Dichroismus erhalten wird.

#### 4. Theoretische Erwägungen.

Bevor die Aufnahmen diskutiert werden, möge hier eine kurze Betrachtung über die Möglichkeit der Röntgenanalyse für färberische Zwecke eingeschaltet werden.

Die Erzeugung von wirklich scharfen Röntgeninterferenzen ist an das Vorhandensein *kristalliner* Materie gebunden. Aus den Kristallinterferenzen lassen sich weitgehende Schlüsse über den Aufbau der Substanz ziehen. *Amorphe* Substanzen geben nur eine oder zwei breite verschwommene Interferenzen, die als „amorpher Ring“ bekannt sind. Der genaue Zusammenhang zwischen diesen Interferenzringen und der Substanz ist trotz vielen Arbeiten noch nicht völlig aufgeklärt.

Die Probleme der Färbung, für die eine Röntgenuntersuchung erfolgreiche Aufschlüsse zu geben verspricht, sind die folgenden: 1. Der Farbstoff ist kristallinisch in die Intermicellarräume ein-

<sup>1)</sup> FOX, Diss., Jena 1906; ZS. f. Farben- u. Textilindustr. **4**, 259, 1905.

<sup>2)</sup> BERKMANN, BÖHM u. ZOCHER, ZS. f. physik. Ch. **124**, 83, 1926.

<sup>3)</sup> FREY, Jahrbücher f. wiss. Botanik **68**, 613, 1927.



gelagert. Man erhält in diesem Falle ein Röntgendiagramm, das neben den Celluloselinien noch Linien vom Farbstoff zeigt, wenn er in genügender Menge in der Faser vorhanden ist. Sind die Farbstoffkriställchen unorientiert eingelagert, dann wird man, wenn der Röntgenstrahl senkrecht auf ein paralleles Faserbündel fällt, Ringe, und, wenn die Farbstoffkriställchen gerichtet sind, ein Punktdiagramm erhalten.

2. Der Farbstoff ist amorph in den Intermicellarräumen. Das unveränderte Diagramm der Faser wird von einem amorphen Ring überlagert werden.

3. Geht der Farbstoff mit der hypothetischen Intermicellar-Substanz eine Verbindung ein, dann kommt zum unveränderten Faserdiagramm ein neues hinzu, das vom neuen Körper herrührt.

4. Das Faserdiagramm der Cellulose ändert sich, wenn der Farbstoff sich chemisch mit ihr bindet.

5. Das Faserdiagramm bleibt erhalten, wenn der Farbstoff molekular *adsorbiert* wird.

Die Punkte 1 bis 3 sind ohne weiteres klar. Zu 4 ist zu bemerken, dass man in diesem Falle nicht immer neue Effekte zu erhalten braucht, weil infolge der ungeheuren Grösse der Micelloberfläche der Cellulose die Möglichkeit für topochemische Reaktionen gegeben ist. So hat z. B. HERZOG<sup>1)</sup> beim Monoacetat der Cellulose bei der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen das unveränderte Cellulose-Diagramm erhalten.

Bei 5 ist das Ausbleiben des Diagrammes vom Farbstoff verständlich, wenn man bedenkt, dass die Dicke der Farbstoffschicht diejenige eines Moleküles ist, wie Untersuchungen von PANETH<sup>2)</sup> es überzeugend dartun. Wenn die adsorbierte Schicht sehr gross ist, kann man *vielleicht* einen amorphen Ring vom Farbstoff erwarten.

Wir sehen daraus, dass man in den Röntgenstrahlen ein gutes Mittel besitzt, um die wichtigsten denkbaren Fixierungsmöglichkeiten der Farbstoffe zu erforschen.

Es bleibt in jedem Einzelfalle noch die Frage zu diskutieren, ob die in die Faser gebrachten Farbstoffmengen genügen, um mit Röntgenstrahlen nachgewiesen zu werden. Folgende Überlegungen zeigen, dass die Farbstoffmengen meistens gross genug sind, um mit Röntgenstrahlen sichtbar gemacht zu werden.

Die Zerstreung der Röntgenstrahlen durch ein einzelnes Atom ist von der Zahl seiner Elektronen, d. h. der Atomnummer

<sup>1)</sup> HERZOG u. LONDBERG, B. **57**, 329, 1924.

<sup>2)</sup> PANETH, ZS. f. physik. Ch. **101**, 480, 1922. — PANETH u. RADU, B. **57**, 1221, 1924.

abhängig. Je schwerer ein Atom ist, um so mehr zerstreut es, und zwar ungefähr proportional seiner Atomnummer =  $Z$ . Ferner ist die Grösse der Zerstreung von der Wellenlänge und vom Azimut abhängig; bei, gegenüber der Elektronenwolke, kurzen Wellenlängen ist die Zerstreung ungefähr proportional  $Z$  und bei langen ungefähr  $Z^2$ .

Um das Intensitätsverhältnis von Faser und Farbstoffdiagramm abzuschätzen, betrachten wir einmal den Fall einer 1-proz. Silberfärbung. Von diesem Falle ausgehend, können wir dann leicht die Wirkung organischer Farbstoffe hinsichtlich ihrer Intensität abschätzen.

100 g Cellulosefasern sollen 1 g Silber enthalten. Die Zerstreung der Cellulose betrachten wir in diesem Falle der Einfachheit halber äquivalent derjenigen von 100 g Kohlenstoff. Die Anzahl der C-Atome in 100 g Kohlenstoff sei dann  $n_1$ , die Anzahl der fixierten Silberatome  $n_2$ . Entsprechend dem Zerstreungsvermögen kann man etwa folgendes Verhältnis der gestreuten Energien erwarten:

$$\frac{\text{Streueung von Ag}}{\text{Streueung von C}} = \frac{n_2 \cdot Z_2}{n_1 Z_1} = \frac{1}{\frac{108}{12} \cdot 6} \cdot \frac{47}{100} \cong 1\%$$

Diese für das Silberatom sicher noch zu klein geschätzte Intensität muss gut beobachtbar sein, da, wie es sich zeigt, die untersuchten Silber- und Goldfärbungen<sup>1)</sup>, die sicher viel weniger als 1% Silber enthalten<sup>2)</sup>, ein sehr gutes, sichtbares Silberdiagramm geben. Weil die Linien des Silbers viel schärfer werden als diejenigen der Cellulose, so werden sie erst recht in Erscheinung treten, denn die gestreute Energie wird auf einem kleinen Winkelbereich konzentriert und man erhält dort grosse Flächenhelligkeiten.

Für einen organischen Farbstoff, der zu 4% in der Faser enthalten ist, erhalten wir, wenn wir den Farbstoff als reinen Kohlenstoff betrachten, die Intensitätsverhältnisse:

$$\frac{\text{Streueung Farbstoff (C)}}{\text{Streueung Faser (C)}} = \frac{n' \cdot 6}{n \cdot 6} = \frac{4}{\frac{12}{100}} \cong 4\%$$

Die Nebeneinanderstellung der Resultate zeigt, dass, wenn es möglich ist, von einer 1-proz. Silberfärbung Linien zu erhalten,

<sup>1)</sup> Präparat von AMBRONN.

<sup>2)</sup> KOLBE, Diss. Jena 1912.



dass es auch gelingen muss, von einer 4-proz. Ausfärbung Diagramme zu erhalten. Die Intensitäten, die vom Farbstoff herühren, sind wohl hinreichend, um beobachtet zu werden, und es kommt nur darauf an, ob die Interferenzen scharf oder breit sind, damit sie mehr oder weniger in Erscheinung treten. Bei amorpher Farbstoffeinlagerung wird man von dem sehr breiten „amorphen Ring“ jedenfalls nicht viel sehen.

Durch Einführen von schweren Atomen in den Farbstoff kann man das Streuvermögen desselben stark vergrössern und dadurch die Intensitäten verbessern. Davon ist in dieser Arbeit Gebrauch gemacht worden.

### 5. Allgemeines zu den Aufnahmen.

Vorliegende Arbeit ist ein Versuch, mit Hilfe von Röntgenstrahlen Färbungen zu untersuchen, und zwar in speziellem Cellulose-Färbungen, die mit Elementen und organischen Farbstoffen erhalten wurden. Als Faser wurde *Ramie* gewählt, weil sie regelmässig gebaut ist und im Gegensatz zu Baumwolle ein besonders schönes Punktdiagramm liefert.

Die Aufnahmen geschahen mit der Kupferstrahlung einer Haddingröhre, die in der mechanischen Werkstätte des Institutes konstruiert wurde. Es wurden sowohl Film- als auch Plattenaufnahmen in verschiedenen Abständen vom Präparat gemacht.

Die Filme bieten in zweierlei Hinsicht Vorteile: Erstens erhält man auf der ganzen Filmlänge vergleichbare Intensitäten, da ja das Präparat sich im Zentrum der zylindrischen Kamera befindet, und zweitens werden sämtliche Linien von 0 bis 180° registriert. Die Zylinderkamera besitzt aber der Plattenkamera gegenüber den Nachteil, nicht die ganzen Interferenzkreise, sondern nur Teile derselben zu liefern. Es ist klar, dass dadurch viele Feinheiten des Faserbaues verloren gehen können. Bei Plattenaufnahmen dagegen kommt die Symmetrie des Faserdiagrammes voll zum Ausdruck; ihr Nachteil ist, dass die Intensitäten vom Durchstosspunkt gegen die Plattenränder hin wegen der wachsenden Entfernung und der streifenden Inzidenz stark abnehmen.

Die Abstände Präparat-Platte betragen bei einer Kamera 49,3 mm, bei der andern 23,3 mm, erstere hatte eine Blende von 0,7 mm, letztere von 0,5 mm im Durchmesser bei einer Länge von 20 mm bzw. 14,5 mm. Das zu untersuchende Faserbündel wurde parallel gekämmt und mit Kollodium auf der Blende aufgeklebt. Die Belichtungszeiten betragen im Mittel, je nach dem Abstand des Präparates von der Platte, 100 bis 300 MA-Stunden.

### 6. Anorganische Färbungen.

Es wurden folgende *anorganische* Färbungen untersucht: Ag, Au, J, Hg, Se, Te und Bleichromat.

Die Färbungen erfolgten nach den Vorschriften AMBRONNS<sup>1)</sup> und seiner Mitarbeiter: Imbibition der Faser mit Metallsalzlösung und nachfolgendes Reduzieren. Bevor die Fasern in die reduzierende Lösung kamen, wurden sie zwischen Filtrierpapier gepresst, um zu verhindern, dass sich Metall oberflächlich auf der Faser niederschlägt. Der Querschnitt dieser behandelten Fasern war



Abb. 5.

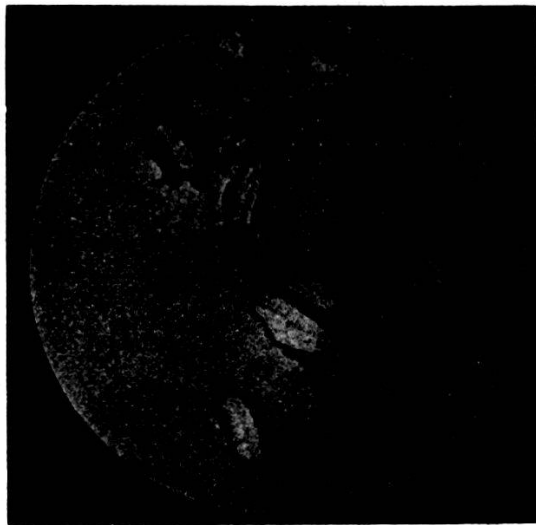


Abb. 6.

gleichmässig durchgefärbt; das Lumen war völlig leer<sup>2)</sup>. Eine Ausnahme bildet nur die Bleichromatfärbung (Fig. 5 u. 6).

Die *Jodfärbung* wurde erhalten durch Einlegen der Ramie in Chlorzinkjod-Lösung, wie sie in der Mikroskopie gebraucht wird. Dann wurde die Faser in Jodwasser gewaschen, um alle Salze zu entfernen, die störend auf die Aufnahme wirken könnten; nachher kamen die Fasern in den Exsikkator, wo sie in Jodatmosphäre über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet wurden. Da das Jod mit der Zeit wegsublimiert, war es nötig, während der Exposition das Präparat öfters zu erneuern.

Die *Bleichromatfärbung* erhielt man durch Imbibieren mit Bichromatlösung und nachheriges Umsetzen in Bleiacetatlösung. Diese Färbung ist nur oberflächlich, wie die Betrachtung des

<sup>1)</sup> FREY, ZS. f. wiss. Mikrosk. **42**, 421, 1925.

<sup>2)</sup> Die Untersuchung der Querschnitte und die Mikrophotographien wurden von Herrn Dr. A. FREY ausgeführt, wofür ich ihm, für sein gütiges Entgegenkommen, auch an dieser Stelle danke.

Mikrotomschnittes zeigt. Weil das Bleichromat nur oberflächlich haftet, ist die Färbung auch nicht dichroitisch.

Die Färbungen mit *Gold* und *Silber* zeigen im Röntgendiagramm folgendes: Das Cellulosefaser-Diagramm wird durch das Diagramm des Metalles überlagert. Die eingelagerten Silber- resp. Goldteilchen sind kristallinisch. Sie zeigen die normale Struktur und die gleiche Gitterkonstante wie makroskopische Teilchen. So weit man aus den Filmaufnahmen sehen kann, sind die Teilchen regellos in die Faser eingelagert. Im Bilde erscheinen die Silberlinien etwas breiter und etwas weniger scharf als in einem Diagramm, das von ZOCHER und Mitarbeitern<sup>1)</sup> stammt. Die verschiedene Kristallitgrösse, die sich in der Breite der Interferenzlinien bemerkbar macht, rührt wohl von der Art des Reduzierens her, ähnlich wie bei der Herstellung einer kolloiden Lösung (Fig. 1).

Interessanter sind *Plattenaufnahmen* von Gold und Silber, weil sie besser als Filmaufnahmen Finheiten im Faserbau zu erkennen gestatten. Ausser den Punkten der Cellulose sieht man hier schöner ausgeprägt die konzentrischen Kreise des Metalls, die den Ebenen (111) und (002) entsprechen. Beim näheren Betrachten erweisen sich die Kreise als nicht völlig homogen. An bestimmten Stellen werden sie etwas *breiter* und *verschwommen*. Diese Stellen verteilen sich regelmässig und symmetrisch über den Kreis. Sie sind einerseits symmetrisch zum Meridian, andererseits zum Äquator. Das ist nun ein deutliches Anzeichen für orientierte Einlagerung der Silberkriställchen. Da die Punkte des Silberdiagrammes nicht von einander getrennt, sondern noch untereinander verbunden sind, hat man keine gänzliche, sondern nur eine geringe *teilweise* Orientierung vor sich. Es ist schwer, aus dem Diagramm mehr Details über die Orientierung herauszulesen. Hingegen kann man sich zwei verschiedene Fälle über die Art der Verteilung von orientierter und nichtorientierter Einlagerung machen:

1. Man kann annehmen, dass die intermicellare Einlagerung orientiert ist, dass die regellose Lagerung andeutenden Kreise von Teilchen herrühren, die aussen auf der Faser sitzen. Da sie von der Grösse der Kolloide sind, kann man sie unter dem Mikroskop nicht erkennen.

2. Regellose und orientierte Einlagerung bestehen in den Intermicellarräumen nebeneinander. Infolge von Oberflächenkräften werden die Teilchen, die direkt an den Micellen sitzen,

---

<sup>1)</sup> BERGMANN, BÖHM u. ZOCHER, l. c.

gerichtet, und alle diejenigen, die etwas weiter entfernt von der Micelloberfläche sind, werden, weil sie nicht im Kraftbereich liegen, regellos eingelagert. Auf alle Fälle ist die Orientierung der Teilchen von keinem Einfluss auf den Dichroismus, denn zur Erzeugung dieser Erscheinung genügt schon stäbchenförmige Anordnung allein.

Die Färbungen mit *Selen* und *Tellur* ergeben ein Filmdia-  
gramm, das dem des Silbers und des Goldes im Prinzip gleich:

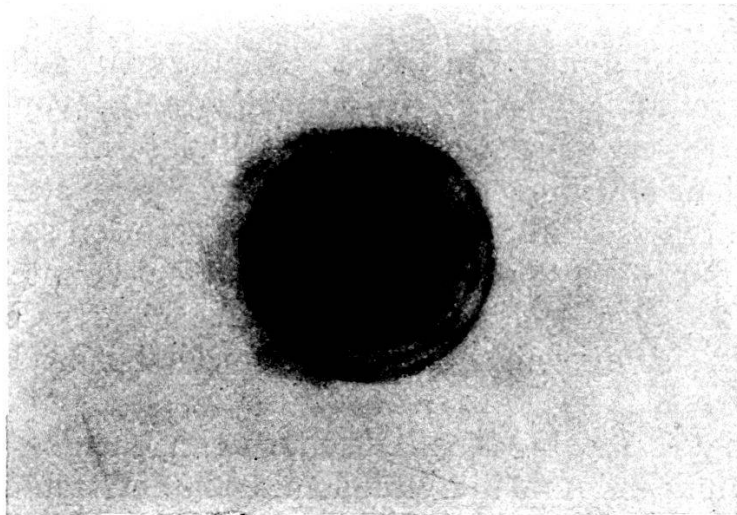


Abb. 8.

Dem Faserdiagramm sind die Linien des Selens und Tellurs überlagert. Auch hier liegen die Kriställchen dieser Elemente regellos.

Von besonderem Interesse ist die Färbung mit *Quecksilber*, einer Flüssigkeit. Es drängt sich hier die Frage auf, wie dieses Metall eingelagert wird, ob es flüssig bleibt, das heisst kolloide Tröpfchen bildet, oder, ob es unter dem Einfluss der Micelloberflächen in atomarer Schicht adsorbiert wird. Diese Fragestellung ist bei Quecksilber um so mehr berechtigt im Hinblick auf die bei dieser Flüssigkeit auftretenden, sehr ausgeprägten, relativ scharfen Interferenzen, die schon in der Flüssigkeit beinahe eine Art von Kristallkeimen vermuten lassen<sup>1)</sup> (Fig. 4).

Auf dem Diagramm sieht man die Punkte der Faser, die ringsherum von einem schwachen und einem starken Ring überlagert werden. Aus diesem „amorphen Ring“ darf man schliessen, dass das Quecksilber flüssig, als feine Tröpfchen in den Inter-micellarräumen sich befindet. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis scheint eine Beobachtung AMBRONNS<sup>2)</sup> zu stehen. Er

<sup>1)</sup> PRINS, *Physica* **6**, 315, 1926.

<sup>2)</sup> FREY, *ZS. f. wiss. Mikrosk.* **42**, 428, 1925.

beobachtete nämlich, dass die mit Quecksilber gefärbten Fasern sich nach einiger Zeit mit feinen Tröpfchen überzogen. Wäre das Quecksilber adsorbiert, d. h. durch Oberflächenkräfte festgehalten, dann würde es sicher nicht so leicht heraustreten können. Weil es aber als Tröpfchen vorhanden ist, so wird es als nicht benetzende Flüssigkeit das Bestreben haben, aus dem Kapillarsystem der Faser her auszutreten.

Die *Jodfärbung* besitzt in der Mikroskopie eine ausgedehnte Verwendung. Sie dient dazu, um Lignin von der Cellulose zu unterscheiden.

Röntgenaufnahmen an verschieden stark gefärbten Präparaten zeigen folgendes: Beim Film-diagramm von zerknüllter mit Jod gefärbter Ramie erscheinen die Cellulose-Linien am gleichen Ort wie bei ungefärbter Ramie. Bei einem sehr stark gefärbten Präparat waren die Linien wohl infolge Absorption so geschwächt, dass man nur noch die innersten erkennen konnte. Jodlinien sind *keine* zu sehen<sup>1)</sup>; hingegen erweisen sich die Celluloselinien viel *schärfer* als diejenigen von der gewöhnlichen Ramie (Fig. 2 und 3).

Jod zeigt bei der Aufnahme eine unangenehme Eigenschaft. Es wird nämlich durch die einfallende Kupferstrahlung zur Resonanz angeregt. Diese langwelligere Fluoreszenzstrahlung, die vom Jod ausgeht, schwärzt das Aufnahmematerial vollständig, so dass die Aufnahmen stark verschleiert werden. Durch eine dem Film vorgelegte, dünne Aluminiumfolie kann man diese unerwünschte Strahlung zum grössten Teil abfangen, während die härtere Kupferstrahlung beim Durchgang durch diese Folie wenig geschwächt wird.

Auch beim starken Jodpräparat wurde von dieser Folie Gebrauch gemacht, um zu sehen, ob nicht etwa Jodlinien von der allgemeinen Schwärzung überdeckt werden. Obwohl Aufnahmen vom elementaren Jod bei dieser Anordnung ein linienreiches Diagramm gaben, konnte man beim Jodpräparat *keine* Jodlinien feststellen. Wiederum zeigte es sich, dass nur die inneren Celluloseinterferenzen vorhanden waren. Kontrollversuche mit Plattenaufnahmen mit grossem und kleinem Abstand vom Präparat zur Platte zeigten das gleiche Ergebnis: Fehlen von Jodinterferenzen und ausserordentliche Schärfe der Cellulosepunkte; in bezug auf ihre Intensität sind sie etwas flau, was jedenfalls auf die starke Absorption der Strahlung im Jod selber zurückgeführt werden kann. Eine Erklärung für das Schärferwerden der Linien wird später im Abschnitt 8 gegeben werden.

<sup>1)</sup> KATZ, Erg. d. exakt. Naturw. **3**, 331.



Lässt man das Jod durch Liegenlassen an der Luft wieder aus der Faser verdampfen und wäscht die Faser aus, um auch die letzten Jodreste zu entfernen, so erhält man das ursprüngliche Diagramm zurück, mit dem Unterschied, dass hier die Punkte viel schärfer begrenzt sind als bei der unbehandelten Faser.

Auch erscheinen sie etwas länglicher, und es zeigt sich jetzt, dass bei der Plattenaufnahme die inneren Punkte auf dem Äquator zu je zwei Punkten aufgespalten sind. Es scheint, dass die Faser durch die Behandlung verändert worden ist.

Als letzte anorganische Färbung möge noch kurz die *Bleichromatfärbung* besprochen werden. Die Untersuchung des Querschnittes zeigt, dass dieser Farbstoff nur äusserlich auf der Faser sitzt, ähnlich wie die Beschwerungsmittel bei der Seide. Das Diagramm lässt die Cellulosepunkte und diesen überlagert die Kreise des Bleichromates erkennen. Die Kreise sind gleichmässig breit, nur in der Meridianebene oben und unten nicht geschlossen. Dieses Verhalten lässt sich leicht auf Absorption der Röntgenstrahlen durch die relativ dicke Schicht vom Bleichromat, das auf der Faser haftet, zurückführen (Fig. 6 u. 7).

### 7. Organische Färbungen.

Da der Dichroismus der mit organischen Farbstoffen gefärbten Faser von AMBRONN auf eine orientierte Einlagerung von anisotropen Farbstoffkriställchen zurückgeführt wird, sollte man mit Hilfe der Röntgenstrahlen Kristallinterferenzen erhalten können. Aus dem Röntgendiagramm müsste man dann erkennen, ob überhaupt diese eingelagerten Teilchen kristallinisch sind oder nicht, und wenn sie kristallinisch sind, ob sie geordnet oder regellos eingelagert sind. Daraus würde man sofort ersehen, ob der Dichroismus dieser Färbungen als Stäbchendichroismus, wie bei den Elementen, oder als Eigendichroismus der eingelagerten Stoffe zu erklären sei.

Eine Filmaufnahme von einer Kongorotfärbung gibt nur das Diagramm von Ramie allein. Die Linien erscheinen auch hier, wie schon bei der Jodfärbung erwähnt wurde, schärfer als diejenigen von unbehandelter Ramie. Versuche, bei denen die Färbung mit und ohne Elektrolytzusatz ausgeführt wurden, ergaben nicht vollkommen gleiche Diagramme. Kristallinterferenzen, die vom Farbstoff herrühren sollten, sind keine zu sehen.

An früherer Stelle wurde gesagt, dass man durch Einführen von schweren Atomen die Intensitätsverhältnisse der Farbstoffe verbessern könne. Diese Methode wurde hier angewendet, indem man die in der Faser als Na-Salz fixierten Farbstoffe in ihre



Pb-Salze überführte. Das geschieht in der Weise, dass man die Färbung in Bleiacetatlösung zur Umsetzung bringt.

Die Färbungen der Bleisalze sind etwas tiefer in der Farbe, und sie behalten ihren Dichroismus in der gleichen Stärke bei. Auch hier zeigen sich die Querschnitte durch die Faser als *homogen* durchgefärbt. Das Lumen ist völlig leer.

Weil die Bleisalze für sich allein linienreiche Diagramme geben, sollte man im Falle kristalliner Einlagerung Linien von innen erhalten. Die Aufnahmen ergeben *nur* die Cellulosepunkte wieder. Ferner sind die oben betrachteten Punkte auf dem Äquator bei dieser Färbung vollständig scharf getrennt, und sie sind zu kleinen Kreisbögen in die Länge gezogen (Fig. 14).

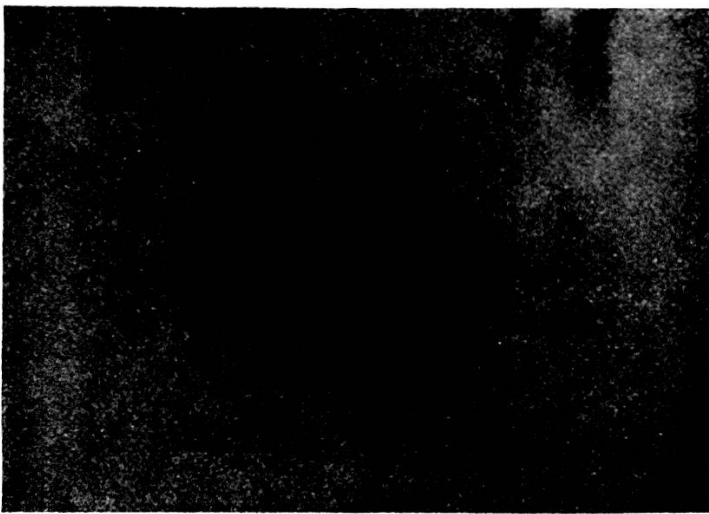


Abb. 11.

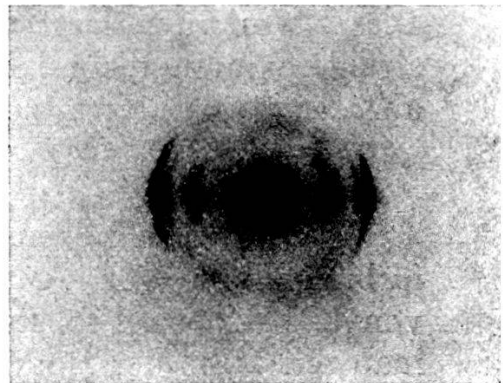


Abb. 12.

‡ Die gleichen Erscheinungen zeigen die Färbungen mit *Brillantgelb* und dessen Bleisalz.

Als weitere Färbung wurden noch untersucht: *Thioindigo* und *Rhodamin B* auf untannierter Faser. Beide sind nach Fox schwach dichroitisch<sup>1)</sup>. — Der Querschnitt von Thioindigo ist vollständig, der von Rhodamin etwas weniger gut durchgefärbt. Keine dieser Färbungen zeigen Linien vom Farbstoff, hingegen haben sie gemeinsam, dass die Punkte auf dem Äquator zu Doppelpunkten aufgespalten sind.

### 8. Veränderung der Micelle durch den Färbeprozess.

Aus der Aufspaltung der Punkte von gefärbter Faser geht hervor, dass die Micelle dem Färbeprozess gegenüber sich nicht indifferent verhalten.

<sup>1)</sup> Fox, ZS. f. Farben- u. Textilindustr. l. c.

Es ist nun zu untersuchen, ob die aufgespaltenen Punkte neue Diagrammpunkte sind, oder ob sie aus denen der unveränderten Cellulose hervorgegangen und als  $\alpha$  und  $\beta$ -Linien zu deuten sind. Aus dem Ergebnis der Ausmessung wird abhängen, ob wir ein neues Gitter (Verbindung zwischen Farbstoff und Cellulose) vor uns haben, oder ob das Gitter dasselbe geblieben ist, oder die Kristalle sich in ihrer Grössenordnung geändert haben. Die Zusammengehörigkeit eines Linienpaares von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linie erkennt man daran, dass sich die Sinuswerte ihrer Glanzwinkel wie die entsprechenden Wellenlängen verhalten.

Die Ausmessung an den ersten zwei Blei-Kongorot-Punkten ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Durchmesser der Kreise	$\text{tg } \delta$	$\delta/2$	$\sin \delta/2$	$\frac{\sin \delta/2 \alpha}{\sin \delta/2 \beta}$	$\frac{\lambda \alpha}{\lambda \beta}$
26,0 mm	0,262	7° 20'	0,128	} 1,12	1,11
29,0	0,294	8 12'	0,143		
36,5	0,370	10 10	0,176	} 1,10	
41,0	0,412	11 11	0,194		
Abstand Präparat-Platte 49,3 mm.					

Man ersieht daraus, dass die obgenannten Bedingungen erfüllt sind, d. h. die Punkte sind nichts anderes als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Interferenzen der entsprechenden nicht aufgeteilten Punkte.

Eine Bestätigung des obigen Befundes gibt uns eine Intensitätsbetrachtung. Wenn es sich nämlich um eine Aufspaltung des Punktes in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Interferenz handelt, dann muss der Schwerpunkt der zwei Linien mit demjenigen des entsprechenden unaufgelösten Punktes zusammenfallen. Die Berechnung des Schwerpunktes des Linienpaares für die gefärbte Faser ergibt, wenn man den Glanzwinkeln der einzelnen Punkte das Gewicht ihrer Intensitäten gibt, folgendes:

Schwerpunkt von 1)	8° 1'
„ „ 2)	10° 59'

Die Berechnung für die relativ breiten Punkte der ungefärbten Ramie gibt:

Punkt 1)	7° 37'
„ 2)	11° 11'

Es geht daraus hervor, dass die Doppelpunkte aus der entsprechenden der unbehandelten Ramie hervorgegangen, und dass

das Cellulosegitter sich nicht geändert hat. Die Ursache der Aufspaltung muss deshalb in einer Änderung der Teilchengrösse liegen. Sind die Teilchen klein, dann werden die Linien breit und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Effekt werden sich zu einem Fleck verschmelzen. Werden nun die Teilchen durch irgendwelche Einflüsse grösser, dann werden auch die Linien scharf:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linie werden getrennt nebeneinander erscheinen. Dieser Fall tritt nun bei unseren Färbungen ein. Die ungefärbte Faser besitzt kleine Kristallite, deren Grösse selbst bei der Quellung in den verschiedensten Medien gleich bleibt. Es fragt sich nun, ob diese Vergrösserung der Teilchen nur durch den Farbstoff allein, oder ob sie durch andere Agenzien des Färbebadcs hervorgerufen wird. Schon früher wurde gesagt, dass Aufnahmen von Kongorotfärbungen, die mit und ohne Elektrolyt ausgeführt wurden, nicht das genau gleiche Diagramm liefern.

Um über diese Verhältnisse mehr Klarheit zu erhalten, wurden in dieser Richtung hin noch einige Versuche ausgeführt.

Eine Probe von gewöhnlicher Ramie wurde in einer ca. 5-proz. NaCl-Lösung in der Hitze behandelt. Nach gutem Auswaschen und Trocknen wurde diese Faser der Röntgenanalyse unterworfen. Das Diagramm gibt zu erkennen, dass schon diese einfache Behandlung die Kristallitgrösse verändert.

Es liegt nun die Vermutung nahe, dass die scharfe Punktaufspaltung beim Bleisalz des Kongorotes vielleicht auch auf irgend einen Einfluss des Bleiacetates zurückzuführen ist. Um das zu prüfen, wurde Ramie in einer 5-proz. Bleiacetatlösung in der *Hitze* behandelt. Das Diagramm, das man hier erhält, zeigt eine weitgehende Aufspaltung der Punkte. Sie ist scharf, aber dennoch im Vergleich mit derjenigen von Kongorotblei etwas schwächer. Nimmt man die Darstellung des Kongorotbleisalzes in der Kälte, d. h. Zimmertemperatur vor, dann ist die Aufspaltung der Punkte weniger stark als bei der Darstellung in der Hitze; sie ist aber auf alle Fälle viel grösser als bei der Behandlung von Ramie mit Salzen in der Kälte. Bei der Behandlung mit Salzlösungen in der Kälte quellen nämlich die Fasern, ohne ihr Diagramm zu ändern. Das geht aus Untersuchungen von KATZ hervor<sup>1)</sup>. Es scheint auch, dass bei der Quellung die Kristallitgrösse erhalten bleibt.

Aus diesem Grunde ist das Grösserwerden der Kristallite bei der Jodfärbung und die bleibende Vergrösserung derselben nach der Entfernung des Jodes nicht ohne weiteres verständlich. Da

---

<sup>1)</sup> KATZ, *Ergebn. der exakt. Naturw.* **3**, 368, Abb. 18b: Man beachte hier speziell die nicht aufgelösten Äquatorialpunkte.

nach KATZ und MARK<sup>1)</sup> das Diagramm der mit konzentrierten Chlorzink- und Jodkalilösung gequollenen Ramie sich nicht ändert, muss die Ursache für die Änderung der Kristallitgrösse in der Faser in irgend einer Wirkung des Jodes selber oder eines Komplexsalzes des Jodes liegen.

Nur bei der Quellung in *Alkali* (Mercerisation) hat KATZ<sup>2)</sup> eine Aufspaltung der Äquatorialpunkte beobachtet. Dieser Aufspaltung dürfte jedenfalls eine andere Bedeutung zukommen, da es sich bei der Mercerisation, wie aus vielen deutlichen Anzeichen hervorgeht, um eine Alkali-Celluloseverbindung zu handeln scheint. Darauf deuten auch die Intensitäten der aufgespaltenen Punkte hin. Sie verhalten sich nicht wie die Intensitäten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linie, sondern eher wie 1:1.

Aus alledem geht hervor, dass die *heissen* Elektrolytlösungen einen grossen Einfluss auf die Kristallitgrösse der Faser ausüben. Die heissen Farbstofflösungen scheinen hingegen wie die Aufnahme einer Kongorotfärbung, die ohne Elektrolyt ausgeführt wurde, zeigt, von äusserst kleinem Einfluss auf die Kristallite zu sein.

Die durch die Linienverschärfung angezeigte Teilchenvergrösserung kann man auf zwei verschiedene Weisen erklären. Einmal könnte man sich eine einfache *Koagulation in der Faser* vorstellen, bei der die kleinen Kolloidteilchen zu grösseren rekristallisieren<sup>3)</sup>. Dann wäre aber noch eine andere Möglichkeit vorhanden, die uns aber etwas weniger wahrscheinlich erscheint: Denkt man sich die Kristallite der Faser von *verschiedener* Grösse, dann wird ein Interferenzfleck eine Überlagerung darstellen von relativ schmalen und breiten Linien, erstere herrührend von grösseren, letztere von kleineren Teilchen, und so den Eindruck eines verschwommenen Punktes erwecken. Die scharfen Linien der grossen Kristallite werden wieder erscheinen, wenn die kleinsten Teilchen durch Auflösung entfernt werden. Diese Auflösung kann z. B. durch das heisse Färbebad geschehen, da es wohl bekannt ist, dass heisse, konzentrierte Salzlösungen Cellulose etwas zu lösen vermögen. Nach HERZOG und WILLIAMS<sup>4)</sup> kann z. B. eine konzentrierte  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ -Lösung sogar 10 bis 12% Cellulose auflösen.

---

<sup>1)</sup> KATZ u. MARK, ZS. f. Elektroch. **31**, 105, 1924.

<sup>2)</sup> KATZ, Ergebn. der exakt. Naturw. **3**, 366, Abb. 17.

<sup>3)</sup> Vielleicht beruht die Darstellung der Dauerwellen auch auf einer solchen Koagulation, die dadurch zu Stande kommt, dass die nassen Haare mit der heissen Brennschere behandelt werden.

<sup>4)</sup> Weitere Literatur darüber in KARRER, Polymere Kohlenhydrate, S. 140, 1925.

Die Punkte der gefärbten Ramie sind etwas in die Länge gezogen, das deutet darauf hin, dass ein Teil der Micelle etwas von der parallelen Orientierung in der Faser verloren hat, der grösste Teil ist aber immer noch gerichtet.

### 9. Zusammenstellung der Resultate.

Röntgenographische Untersuchungen an gefärbter Ramie, die unternommen wurden, um die Art der Fixierung des Farbstoffes zu erkennen, haben folgende Resultate gezeitigt:

1) Die untersuchten Färbungen mit Elementen (Au, Ag, Se, Te) erweisen, dass die Elemente in Form von submikroskopischen Kriställchen, völlig regellos angeordnet, in der Faser eingelagert sind. In einigen Fällen (Ag, Au) zeigte sich neben der regellosen Einlagerung noch eine teilweise Orientierung.

2) Mit Hg graugefärbte Ramiefaser enthält das Hg in flüssiger Form.

3) Mit Jod braungefärbte Ramie gibt keinerlei Andeutung von Joddiagramm; das Jod scheint adsorbiert zu sein.

4) Die untersuchten Färbungen mit organischen Farbstoffen zeigen keine Interferenzen vom Farbstoff, obwohl diese an sich schöne Kristallinterferenzen ergeben.

5) Um die Intensität des eingelagerten Farbstoffes möglichst zu steigern, wurden die Bleisalze einiger Farbstoffe in die Faser eingelagert und untersucht. Auch hier blieben die Interferenzen vom Farbstoff aus. Die Farbstoffe scheinen adsorbiert oder vielleicht auch an den Micelloberflächen gelöst zu sein.

6) Beim Färbevorgang ändert sich die Kristallitgrösse der Faser infolge Sammelkristallisation oder Koagulation, was aus der Breite der Interferenzstreifen erschlossen werden kann.

7) Die Vergrösserung der Kristallite in der Faser wird hauptsächlich durch die *heisse* Salzlösung des Färbebades bewirkt. Heisse Farbstofflösungen sind von fast keinem Einfluss.

### Erläuterungen zu den Abbildungen.

Abb. 1. Ramie mit Silber gefärbt. Man erkennt die Punkte des Faserdiagrammes, die von den Silberlinien überlagert werden. Aus der Breite der Linien sieht man, dass die Teilchen ausserordentlich klein sind (Präparat von Ambronn).

Abb. 2. Ramie mit Jod gefärbt.

Abb. 3. Stark gefärbtes Jodpräparat. Aufnahme mit vorgeschalteter Aluminiumfolie. Fehlen der Jodinterferenzen, Schwächung der Celluloselinien durch Absorption der Kupferstrahlung im Jod.



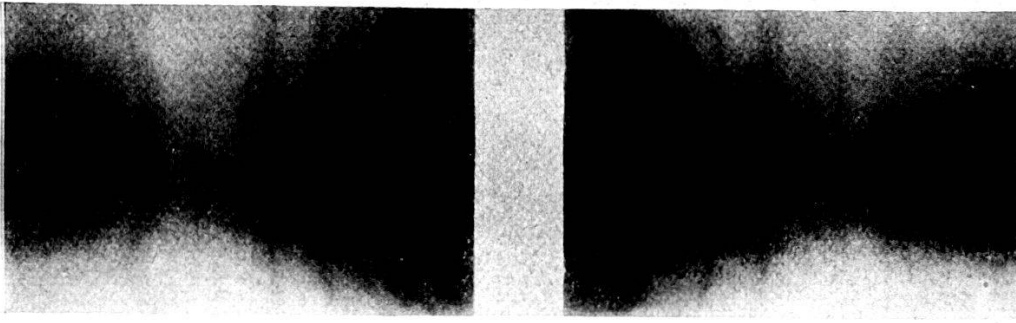


Abb. 1

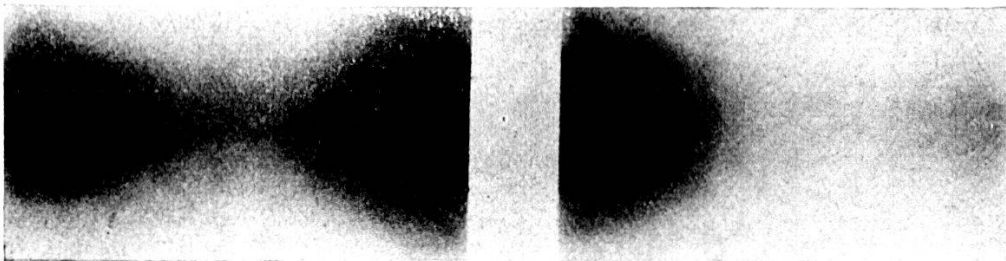


Abb. 2

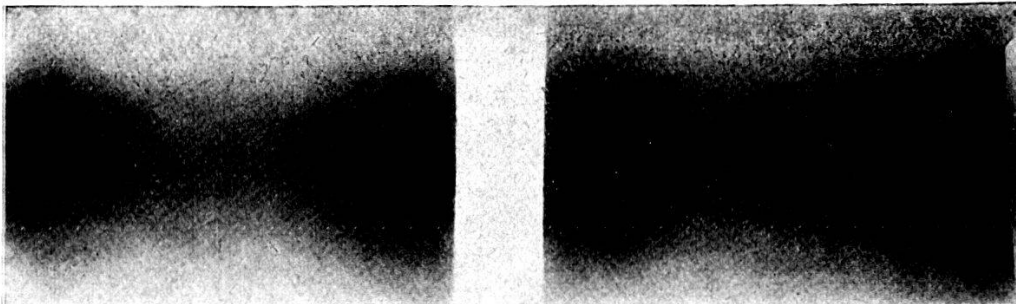


Abb. 3

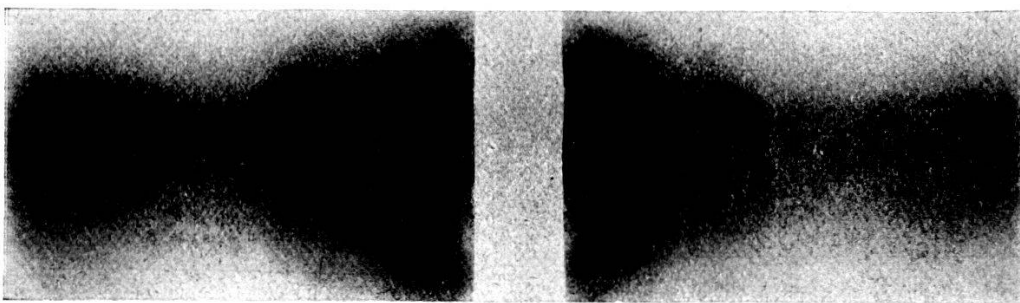


Abb. 4



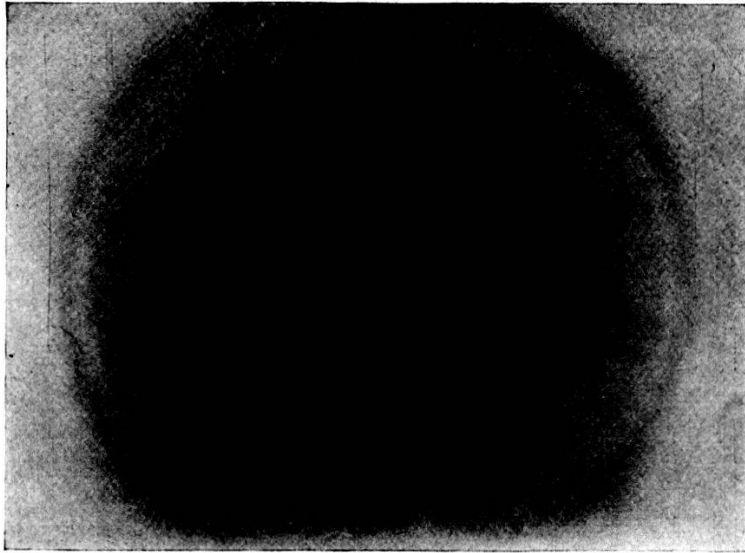


Abb. 7

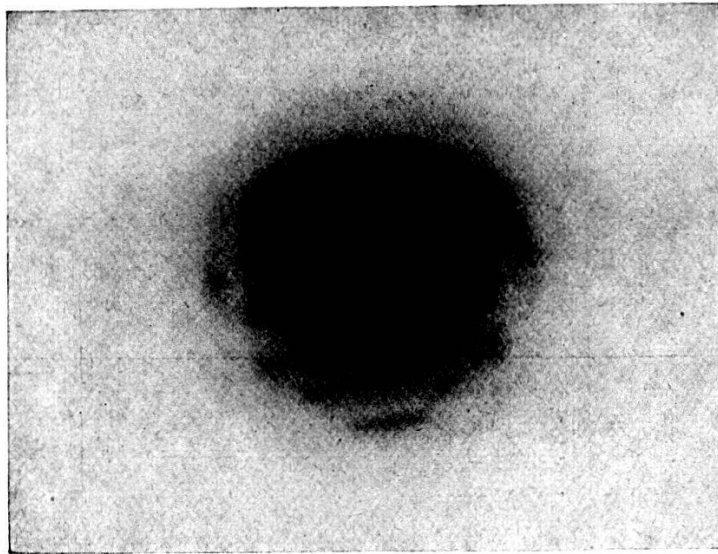


Abb. 9

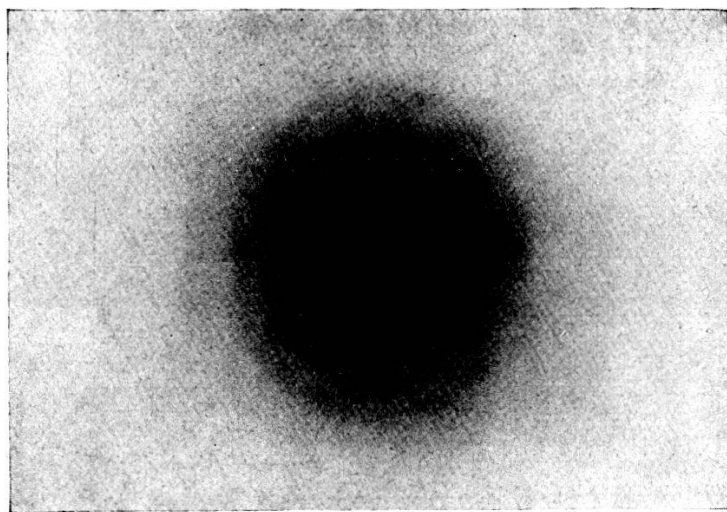


Abb. 10

Abb. 4. Ramie mit Quecksilber gefärbt. Ausser dem Faserdiagramm erkennt man noch einen breiten, schwarzen Ring: „Amorpher Ring“.

Abb. 5. Mikrotomschnitt durch eine Silberfärbung. Der Querschnitt ist gleichmässig durchgefärbt (Aufnahme mit Leitz-Objektiv 7).

Abb. 6. Faserquerschnitt von Bleichromatfärbung. Man erkennt die Bleichromatschicht um die Faser.

Abb. 7. Plattenaufnahme von einer Bleichromatfärbung.

Abb. 8. Plattenaufnahme von einer Silberfärbung. Am (111)-Kreis erkennt man ganz gut den Orientierungseffekt der Silberteilchen.

Abb. 9. Faserdiagramm von unbehandelter Ramie mit kleinem Abstand aufgenommen. Man beachte die relativ grossen Punkte im Gegensatz zu den schmalen und scharfen der gefärbten Faser in Bild 10.

Abb. 10. Ramie mit Kongorot gefärbt.

Abb. 11. Unbehandelte Ramie. Aufnahme mit grossem Abstand.

Abb. 12. Ramie mit Kongorot-Blei gefärbt. Man beachte die scharfe Punktauflösung auf dem Äquator und vergleiche sie mit denjenigen der unbehandelten Ramie.

Bei allen Aufnahmen verläuft die Faserrichtung von oben nach unten.

Herrn Prof. Scherrer danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stete Interesse, das er derselben entgegenbrachte.

Zürich, Physik. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.

---