

# Die Einlagerung von Kongorot in Zellulose

---

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

**OSKAR WÄLCHLI, dipl. rer. nat.**

aus BRITTNAU (Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. A. FREY-WYSSLING

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. BRANDENBERGER

Meinen Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Einleitung</b> . . . . .	5
<b>A. Optische und röntgenometrische Untersuchungen des Kongorotes</b> . . . . .	6
1. Material . . . . .	6
2. Ausstrichpräparate . . . . .	6
a) Doppelbrechung . . . . .	6
b) Dichroismus . . . . .	7
3. Verhalten des gelösten Kongorotes in der Strömungsdoppelbrechungstrommel . . . . .	7
a) Messmethode . . . . .	7
b) Lösungsmittel . . . . .	8
c) Die Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung vom Lösungsmittel und vom Gradienten . . . . .	9
d) Strömungsdoppelbrechung und Teilchenwachstum . . . . .	11
e) Schema der gelösten Teilchen . . . . .	14
4. Optische Eigenschaften des kristallisierten Kongorotes . . . . .	15
a) Messung der Doppelbrechung . . . . .	15
b) Messung des Dichroismus . . . . .	15
5. Röntgenuntersuchungen am Kongorot . . . . .	17
a) Ziel der Röntgenuntersuchungen . . . . .	17
b) Untersuchungsmethode . . . . .	17
c) Auswertung der Röntgendiagramme . . . . .	18
d) Aufbau und optische Eigenschaften der Kongorotmicelle und des Kongorotmoleküls . . . . .	22
<b>B. Optische und röntgenometrische Untersuchungen an gefärbten Fasern und Cellophanfolien</b> . . . . .	22
1. Material . . . . .	22
2. Färbemethode . . . . .	23
3. Die Doppelbrechung der ungefärbten und gefärbten Zellulose . . . . .	23
a) Messmethode . . . . .	23
b) Doppelbrechungsmessungen . . . . .	23
c) Der Doppelbrechungsanstieg als Funktion der Kongorotaufnahme . . . . .	24
4. Der Dichroismus der gefärbten Zellulose . . . . .	25
5. Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Dichroismus . . . . .	26
6. Ergebnisse der optischen Messungen . . . . .	27
7. Röntgenometrische Untersuchungen an gefärbten Fasern . . . . .	27
<b>C. Deutung des Färbvorganges</b> . . . . .	27
1. Verlauf der Färbung . . . . .	27
2. Die Art der Kongoroteinlagerung in das Hohlraumsystem der Zellulose . . . . .	30
<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	31
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	32

**Leer - Vide - Empty**

# Die Einlagerung von Kongorot in Zellulose

Von

Oskar Wälchli

---

## Einleitung.

Mit substantiven Farbstoffen (Kongorot, Benzopurpurin, Benzoazurin usw.) gefärbte Ramiefasern weisen im linear polarisierten Licht eine nach Richtungen auffallend verschiedene Lichtabsorption auf. Die Kongorotfärbung erzeugt den Dichroismus rot-farblos. Wenn die Fasern parallel zur Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes stehen, sind sie intensiv rot gefärbt, dreht man sie aber um 90°, so werden sie farblos.

*Ambrohn* (1888) nimmt an, dass diese Erscheinung zustande kommt, weil in den intermicellaren Räumen der Zellulose submikroskopische Kriställchen entstehen, die alle gleich orientiert seien. Nach *Frey* (1929) kommt der Dichroismus durch eine gerichtete Adsorption des Farbstoffes zustande, indem sich die optischen Eigenschaften der eingelagerten Farbstoffteilchen summieren.

In der vorliegenden Arbeit soll nun die prinzipiell wichtige Frage geprüft werden, wie die bandförmigen Kongorotmoleküle in bezug auf die Faserachse orientiert sind.

Verschiedene Autoren (*Meyer*, 1928 und 1929; *Ziegenspeck*, 1940; *Schirm*, 1935) nehmen an, dass die gerichtet adsorbierten Moleküle gleiche Orientierung aufweisen wie die Kettenmoleküle der Zellulose. *Meyer* stellt sich das Zustandekommen dieser Orientierung so vor, dass die Nebervalenzkräfte (van der Waalssche Kohäsionskräfte) der Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Zellulose die Kongorotmoleküle gerichtet festhalten. *Schirm* betrachtet die Adsorptionskräfte als koordinative Bindungen in Form von Wasserstoffbrücken, die die Kongorotmoleküle in der Faserrichtung adsorbieren.

Bei der Kongorotfärbung wird jedoch der Farbstoff als Micellen adsorbiert. Solange daher der Aufbau der Kongorotteilchen aus den Molekülen nicht sicher bekannt ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, welche Lage die Kongorotmoleküle, in bezug auf die Kettenrichtung der Zellulose, in den Fasern einnehmen.

*Pauli* und *Lang* (1936) vermuten, dass sich die Kongorotmoleküle zu einem dreidimensionalen stäbchenförmigen Aggregat zusammenlagern, in dem die Moleküllängsachsen parallel zur Stäbchenachse liegen. Dieser Bauplan ist aber noch nicht bewiesen worden. *Frey-Wyssling* und *Weber* (1942) diskutieren die Möglichkeit, dass die Kongorotmoleküle sich zu flächenförmigen statt zu stäbchenförmigen Aggregaten zusammenlagern könnten, in denen die Moleküle mit ihren Achsen senkrecht zur Ausdehnungsrichtung stehen würden. Es wäre auch denkbar, dass die Moleküle sich zu flachen Micellen zusammenfügen würden, wie das bei den Seifenmicellen (*Thiessen* und *Spychalski*, 1931) und bei pflanzlichen Wachsen (*Weber*, 1942) der Fall ist. Da sind die Stäbchenmoleküle senkrecht zur Längsachse der Aggregate orientiert.

Wenn das Kongorot von der Faser als stäbchenförmige Kolloidteilchen aufgenommen wird, deren Längsachse parallel zur Faserachse zu liegen kommt, so ist die Richtung der Moleküle noch nicht bestimmt. Sie ist es erst, wenn festgestellt werden kann, wie die Moleküle innerhalb der Farbstoffaggregate orientiert sind.

Durch Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden ist es möglich, dieses Ziel zu erreichen. Zu diesem Zweck soll versucht werden, die Molekülrichtung in bezug auf die optischen Eigenschaften (Doppelbrechung und Dichroismus)

von Kongorotteilchen in Lösung und von Kriställchen zu bestimmen. Das kann erreicht werden:

1. Durch Bestimmung der optischen Eigenschaften von *kolloiden* und *molekularen* Lösungen im Strömungsfeld. Sind nämlich die optischen Eigenschaften der Moleküle bekannt, so ist es auf Grund der optischen Eigenschaften der Kolloidteilchen möglich, die Richtung der Moleküle zu bestimmen.

2. Indem die Kriställchen auf ihre optischen Eigenschaften untersucht werden. Durch röntgenometrische Untersuchungen kann die *Richtung der Moleküllängsachsen* in bezug auf die Kristallachsen und damit auch in bezug auf die optischen Eigenschaften bestimmt werden.

Die Orientierung der Farbstoffteilchen und damit auch der Moleküle in der Faser kann dann auf Grund der Veränderungen ihrer optischen Eigenschaften bei der Färbung abgeleitet werden.

Die Art der Kongoroteinlagerung wurde an Cellophanfolien, Ramie- und Viskosefasern untersucht.

## A. Optische und röntgenometrische Untersuchungen des Kongorotes.

### 1. Material.

Für die Untersuchungen des Kongorotes standen drei verschiedene Farbstoffmuster zur Verfügung. Das erste ist ein Handelsprodukt von *Grübler*, das allerdings nicht rein ist, sondern noch grosse Mengen anorganischer Salze enthält. Ein zweites Muster ist der nach den Angaben von *Robinson* und *Mills* (1931) gereinigte Farbstoff von *Grübler*. Die Reinigung erfolgte durch Aussalzen des Kongorotes mit Na-Azetatlösung und nachherigem Waschen mit heissem absolutem Aethylalkohol. Dieses reine Kongorotpulver ist, wie Röntgenaufnahmen zeigen, amorph. Das dritte Muster ist ein reinstes salzfreies Produkt, das unserem Institut von Herrn Prof. *Ruggli* (Basel) freundlichst zur Verfügung gestellt wurde (*Ruggli* und *Jensen*, 1935). Im Gegensatz zu dem nach der Methode von *Robinson* und *Mills* gereinigten amorphen Kongorot, besteht

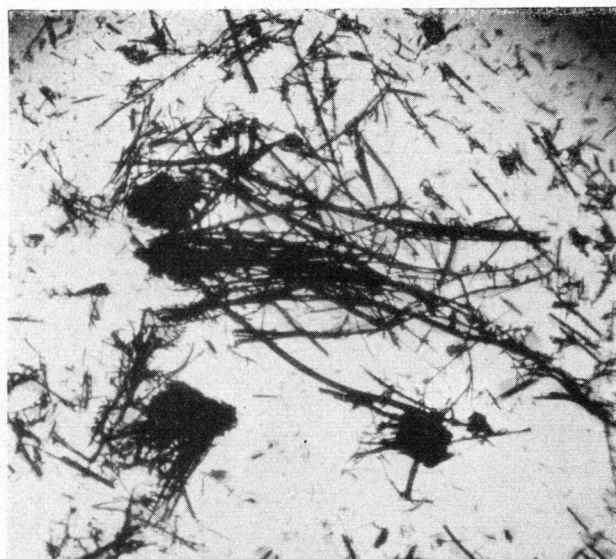
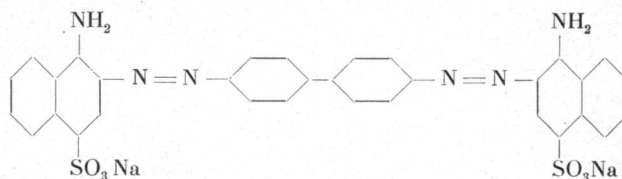


Abb. 1. Kongorotkriställchen, 120 × vergr.

dieses aus mehr oder weniger dicken, langgestreckten, plättchenförmigen Kriställchen (Abb. 1). Die Grösse der sehr weichen Kriställchen ist mikroskopisch und variiert sehr stark. Die Länge der Plättchen beträgt 5–450  $\mu$ , Breite und Dicke 1–9  $\mu$ .

Für jede Untersuchungsmethode wurde der Farbstoff benutzt, der sich gemäss seines Zustandes gut eignete. Die optischen Untersuchungen im festen Zustand konnten nur an Kriställchen gemacht werden, das gilt auch für die Röntgenuntersuchungen. Zur Bestimmung des Verhaltens des gelösten Kongorotes in der Strömungsdoppelbrechungströmmel konnte das salzhaltige Handelsprodukt von *Grübler* verwendet werden.

Das Kongorot ist ein Diazo-Farbstoff, der aus einem Benzidinkern und zwei Naphtionsäuremolekülen aufgebaut ist und folgende Strukturformel besitzt (*Schultz*, 1923):



### 2. Ausstrichpräparate.

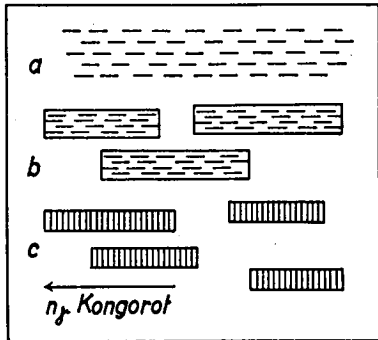
Eine einfache Methode, um den optischen Charakter leicht deformierbarer Substanzen mit länglichen Molekülen zu bestimmen, besteht darin, dass man versucht, sie auf einem Objektträger durch Ausstreichen mechanisch zu richten. Dieses Verfahren hat zur Folge, dass die vorhandenen Teilchen mit ihrer Längsachse parallel zur Strichrichtung zu liegen kommen. Mit Hilfe von solchen Ausstrichen haben *Frey-Wyssling* (1938) und *Weber* (1942) versucht, die optischen Eigenschaften von Pflanzenwachsen zu bestimmen. *Neubert* (1925) und *Ziegenspeck* (1941) haben Ausstrichpräparate von verschiedenen Farbstoffen untersucht.

Die submikroskopischen Kongorotteilchen lassen sich durch Ausstreichen sehr gut parallel zur Strichrichtung ausrichten.

a) *Doppelbrechung*. Zwischen gekreuzten Nicols zeigt der Kongorotstrich starke Doppelbrechung. Mit Hilfe eines Gipsplättchens Rot I. Ordnung kann die Richtung des grösseren Brechungsexponenten  $n_\gamma$  in bezug auf die Strichrichtung bestimmt werden (*Ambronn* und *Frey*, 1926). Um beim Kongorot die Lage von  $n_\gamma$  sicher bestimmen zu können, müssen ganz dünne Strichstellen, die fast kein Licht absorbieren, ausgesucht werden, weil bei dicken Stellen der grüne Teil des Spektrums stark absorbiert wird und deshalb bei Einschaltung des Gipsplättchens nicht mehr die rein blauen Additions- oder rein gelben Subtraktionsfarben, sondern andere anomale Interferenzfarben auftreten, die man meist nicht immer sicher als Additions- oder Subtraktionsfarben deuten kann.

Der Strich des Kongorotes zeigt, wenn er parallel zu  $n'_\gamma$  des Gipsplättchens liegt, blaue Additionsfarbe, und wenn er senkrecht zu  $n'_\gamma$  steht, gelbe Subtraktionsfarbe. Der grosse Brechungsexponent  $n_\gamma$  des Kongorotes fällt folglich mit der Strichrichtung zusammen. In diesem Fall ist also die Doppelbrechung des Striches positiv.

b) *Dichroismus*. Eine andere charakteristische Eigenschaft des Kongorotstriches ist sein auffallender Dichroismus rot-farblös. Er rührt daher, dass das durch den Polarisator linear polarisierte weisse Licht in verschiedenen Richtungen des Objektes verschieden stark absorbiert wird (*Ambronn und Frey, 1926; Frey, 1927*). Wenn der Kongorotstrich parallel zur Schwingungsrichtung des Polarisators liegt, erscheint er stark rot gefärbt; wenn er dagegen senkrecht dazu liegt, farblos. Die rote Farbe entsteht durch die starke Absorption des grünen Anteils des Lichtes, das in der Richtung der Längsachse des Striches schwingt. Vom Licht, dessen Schwingungsebene senkrecht



**Abb. 2.** Möglicher Feinbau der Ausstrichpräparate. a) gerichtete, optisch positive Moleküle, b) gerichtete Micelle aus optisch positiven Molekülen, c) gerichtete Micelle aus optisch negativen Molekülen.

dazu steht, wird hingegen nichts absorbiert. Wir sprechen von positivem Dichroismus, wenn bei einem anisotropen Körper die Richtung der stärkeren Absorption  $A_{\gamma}$  mit der Richtung des größeren Brechungsindex  $n_{\gamma}$  zusammenfällt und von negativem Dichroismus, wenn sie mit dem kleineren Brechungsindex  $n_{\gamma}$  übereinstimmt. Im Kongorotstrich liegt  $n_{\gamma}$  parallel zur Längsrichtung des Striches, fällt also mit der Richtung der stärkeren Lichtabsorption  $A_{\gamma}$  zusammen. Der Dichroismus ist folglich positiv.

Unter der Annahme, dass beim Ausstreichen des Farbstoffes Moleküle gerichtet werden, kann man aus diesen Doppelbrechungs- und Dichroismusuntersuchungen schliessen, dass die Richtung des grössten Brechungsindex  $n_{\gamma}$  und der stärksten Lichtabsorption  $A_{\gamma}$  mit der Richtung der Moleküle zusammenfällt. Diese Annahme kann aber nicht ohne weiteres gemacht werden, denn die gerichteten Teilchen können auch längliche Molekülaggregate sein. Diese Möglichkeit muss besonders bei den Benzidinfarbstoffen in Betracht gezogen werden, da diese meist kolloid und nicht molekular in Lösung gehen (*Robinson, 1935; Valkó, 1935*). Die Micelle können auf zwei mögliche Arten aufgebaut sein, die Moleküle können entweder senkrecht oder parallel zur Längsachse gelagert sein (*Abb. 2*).

Analoge Beobachtungen hat *Weber (1942)* an Pflanzenwachsen gemacht. Die optische Konstante  $n_{\gamma}$  und die Richtung des Absorptionsmaximums  $A_{\gamma}$  wäre bei Micellen, in denen die Moleküle quer

liegen, senkrecht zu der Moleküllängsachse gerichtet. Liegen die Moleküle parallel zur Micelllängsachse, dann sind die Verhältnisse gleich, wie wenn Moleküle gerichtet werden.

Aus diesen Gründen folgt, dass wir mit Hilfe von Ausstrichen nicht mit absoluter Sicherheit sagen können, ob die Richtung der grössten Lichtabsorption  $A_{\gamma}$  und des grössten Brechungsindex  $n_{\gamma}$  parallel oder senkrecht zur Moleküllängsachse steht.

### 3. Verhalten des gelösten Kongorotes in der Strömungsdoppelbrechungstrommel.

a) *Messmethode*. Da es mit Hilfe von Kongorotausstrichen nicht möglich war, zu bestimmen, ob die Richtung des grossen Brechungsindex  $n_{\gamma}$  parallel oder senkrecht zur Moleküllängsachse liegt, wurde das Kongorot in gelöstem Zustand mit Hilfe der Strömungsmethode untersucht. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Ausrichtung oder Orientierung anisodiametrischer Moleküle oder Kolloidteilchen (*Signer und Gross, 1933*) in einem strömenden Medium. Die Strömung erzeugt man in einem Rotationsapparat. Unsere Untersuchungen wurden mit der gleichen Apparatur ausgeführt, die *Weber (Diss. 1942)* zu seinen Untersuchungen pflanzlicher Wachse brauchte. Die Versuchsanordnung ist prinzipiell die gleiche, wie sie von *Kundt (1881)*, *Signer (1930)*, *Boehm und Signer (1931)*, *Signer und Gross (1933)* und anderen (s. *Boehm, 1939*) beschrieben worden ist. Da *Weber* die Apparatur mit allen technischen Daten schematisch abgebildet hat, verzichte ich auf eine nähere Beschreibung.

Um in einer Flüssigkeit Strömungsanisotropie hervorgerufen, versetzt man sie im Spalt zwischen dem feststehenden Hohlzylinder und dem achsenparallel eingefügten rotierenden Innenzylinder der Strömungstrommel in eine laminare Fliessbewegung. Befinden sich anisodiametrische Teilchen, Moleküle oder Kolloidteilchen, in der Flüssigkeit, so werden sie durch die bewegten Flüssigkeitsteilchen mehr oder weniger in der Richtung der Stromlinien ausgerichtet (*Boehm, 1939*). Den richtenden Strömungskräften wirkt die desorientierende Brownsche Molekularbewegung entgegen (*Haller, 1932*). Gewöhnlich überwiegen die Strömungskräfte die Brownsche Molekularbewegung bei weitem. Die letztere tritt aber deutlich in Erscheinung, wenn das bei Molekülen der Fall ist. Die messbare Anisotropie kommt zustande, indem sich die Anisotropie aller gerichteten Teilchen summiert.

Die Strömungsdoppelbrechung ist durch zwei Grössen charakterisiert: Durch den Auslöschwinkel der geströmten Flüssigkeit. Dieser gibt über die Länge bzw. das Längen-Breiten-Verhältnis der untersuchten Partikel Auskunft. Teilchen mit grossem Längen-Breiten-Verhältnis lassen sich nämlich viel besser richten, als wenn sie gedrungene Gestalt haben. Falls sie kugelig sind, lassen sie sich überhaupt nicht ausrichten. Kurze Teilchen stellen sich unter  $45^{\circ}$ , lange annähernd unter  $90^{\circ}$  zum Zylinderradius ein (*Signer und Gross, 1933*). Da man die Auslöschrichtung von  $n_{\gamma}$  auf den Radius des rotierenden Zylinders bezieht, ergeben sich für optisch positive Teilchen Auslöschwinkel von  $45^{\circ}$ – $90^{\circ}$ , für optisch negative solche von  $135^{\circ}$ – $180^{\circ}$ . Die zweite charakteristische Grösse ist die Stärke der Doppelbrechung, die von der Anisotropie der suspendierten Teilchen und vom Ausrichtungsgrad abhängig ist.

Die Messung der Strömungsdoppelbrechung und des Auslöschwinkels erfolgt im gleichen Arbeitsgang (Signer und Gross, 1933). Dazu wird ein Kompensator von Sénarmont (Ambronn und Frey, 1926) verwendet. Er besteht aus einem Glimmerplättchen von  $\frac{1}{4} \lambda$  Gangunterschied, das zwischen die gekreuzten Nicols eingeschaltet wird. Die Auslöschrichtung des doppelbrechenden Spaltes der Strömungsapparatur wird nun in die  $45^\circ$ -Stellung in bezug auf die Schwingungsrichtung des Polarisators eingestellt. Die Aufhellung des Spaltes kann durch Drehung des Aufsatzanalysators wegkompensiert werden; der Drehwinkel  $\alpha$  ist proportional der Doppelbrechung. Dreht man die Auslöschstellung des Spaltes aus der geforderten  $45^\circ$ -Stellung heraus, so kann die vorhandene Aufhellung auch wegkompensiert werden, aber der Drehwinkel des Analysators ist nicht mehr proportional zur Doppelbrechung und nicht mehr so gross (Frey-Wyssling und Weber, 1942). Je weiter man nun das Objekt aus der  $45^\circ$ -Stellung herausdreht, umso kleiner wird der Drehwinkel

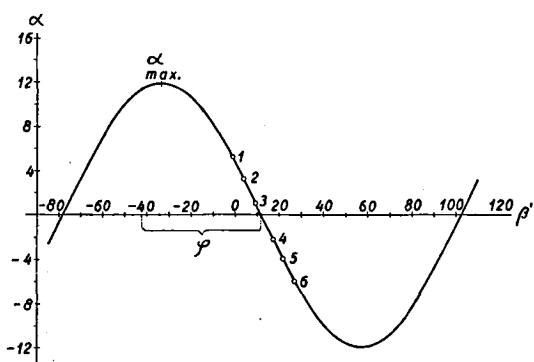


Abb. 3. Theoretische Kompensationskurve:  $\alpha$  = Kompensationswinkel, abgelesen am Analysator Nicol,  $\beta$  = Stellung des Drehtisches,  $\alpha = 0$ : Ermittlung des Auslöschwinkels  $\varphi$ ,  $\alpha_{\max}$ : Ermittlung der Doppelbrechung. (Nach Frey-Wyssling und Weber, 1942).

$\alpha$ . Trägt man  $\alpha$  als Funktion der Objektstellung, d. h. in unserem Fall der Drehtischstellung in Graden  $\beta$  in einer graphischen Darstellung auf, so erhält man eine Sinuskurve (Abb. 3). Diese schneidet die Abszissenachse, wenn man den Drehtisch des Mikroskops um  $45^\circ$  gedreht hat, d. h. wenn die Auslöschrichtung des Spaltes parallel zur Schwingungsebene des Polarisators verläuft. Aus dem Wert des Schnittpunktes kann der Auslöschwinkel  $\varphi$ , bezogen auf den Radius des Apparates, angegeben werden, wenn die Lage der Spaltachse in bezug auf die Gradeinteilung des Drehtisches und damit auch in bezug auf die Schwingungsrichtung des Polarisators festgelegt ist.

Gewöhnlich besitzt die Apparatur auch eine Apparatendoppelbrechung; diese wird eliminiert, indem bei jeder Messung die Kompensation auch bei ruhendem Rotor vorgenommen wird. Der Kompensationswinkel bei ruhendem Rotor wird von demjenigen der Gesamtdoppelbrechung (Strömungsdoppelbrechung + Apparatendoppelbrechung) subtrahiert (Frey-Wyssling und Weber, 1941).

Da die Spaltnormale des verwendeten Apparates in der Nullstellung des Tisches mit der Schwingungsebene des Analysator Nicols, die bei gekreuzten Nicols die Auslöschrichtung angibt (Kompensatorwinkel  $\alpha = 0^\circ$ ), einen Winkel von  $42^\circ$  einschliesst (Weber, 1942), beträgt der gesuchte Auslöschwinkel  $\varphi$  für optisch positive Teilchen

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

wobei  $\beta$  den am Drehtisch abgelesenen Winkel für  $\alpha = 0^\circ$  bedeutet. Bei Rechtsdrehung des Rotors hat die Ablesung des Auslöschwinkels  $\varphi$  im absteigenden Ast der Sinuskurve zu erfolgen. Ist die Strömungsdoppelbrechung negativ, so wird die Sinuskurve um  $90^\circ$  nach rechts verschoben. Im absteigenden Ast der Kompensationskurve treten dann Auslöschwinkel  $\varphi$  zwischen  $135^\circ$  und  $180^\circ$  auf.

Die Doppelbrechung wird aus der Maximalamplitude  $\alpha_{\max}$  nach folgender einfacher Beziehung berechnet:

$$An = \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{\alpha_{\max}}{180} = \frac{589 \cdot \alpha_{\max}}{46,45 \cdot 10^6 \cdot 180}$$

$\lambda$  ist die Wellenlänge des verwendeten Na-Lichtes und  $d$  ist die Dicke der geströmten Flüssigkeitsschicht (Höhe der Strömungstrommel).

Frey-Wyssling und Weber (1942) beobachteten, dass das Kongorot in einer alten wässrigen Lösung, die sie untersuchten, negative Strömungsdoppelbrechung ergab. Aus dem Verlauf der Koagulationserscheinungen kamen sie zum Schluss, dass das Kongorot in jener Lösung vermutlich als plättchenförmige Kolloidteilchen vorhanden war, in denen die Moleküllängsachsen senkrecht zur Orientierungsrichtung der Plättchen liegen.

Unser Ziel ist nun, neben den kolloiden auch molekulare Kongorotlösungen zu strömen. Wenn die oben beschriebenen Teilchen negativ doppelbrechend sind, d. h. wenn  $n_\gamma$  senkrecht zur Orientierungsrichtung derselben steht, sollten sich die länglichen Kongorotmoleküle bei molekularer Zerteilung gerade umgekehrt verhalten. Sie sollten positive Doppelbrechung zeigen, weil die Moleküle beim Strömen mit der Längsachse in der Richtung der Stromlinien liegen würden. Hingegen müsste die Doppelbrechung molekularer Lösungen negativ bleiben, wenn die Richtung von  $n_\gamma$  senkrecht zur Moleküllängsachse stehen würde. In diesem zweiten Fall müssten aber die Plättchen positive Doppelbrechung zeigen, was nicht zutrifft. Andererseits könnte man auch annehmen, dass die Moleküle im Kolloidteilchen nicht senkrecht, sondern parallel zur Strömungsrichtung ständen. Dann müsste die molekulare Lösung ebenfalls negative Doppelbrechung aufweisen.

b) Lösungsmittel. Zu den nun folgenden Untersuchungen müssen Lösungsmittel gesucht werden, die das Kongorot molekular oder fast molekular auflösen. In Wasser ist der Farbstoff immer kolloid gelöst.

Die Grösse verschiedener Farbstoffmicelle wurde durch Diffusionsmessungen von Valkó (1935 und 1937) und Robinson (1935) bestimmt. Nach Robinson sind die Micelle in wässriger Lösung ziemlich klein. Die Farbfionen sind in den Micellen ähnlich wie in einem Mikrokristall zusammengelagert. Nach den Diffusionsversuchen soll das Metabenzopurpurinmicell aus 17 Molekülen bestehen, während beim Kongorot Teilchen mit  $11,75 \text{ \AA}$  Radius vorhanden sein sollen; das würde ungefähr Aggregaten von 9 Molekülen entsprechen. Etwas grössere Werte erhält Valkó auf Grund von Diffusionsmessungen an NaCl-haltigen Farblösungen (Tabelle 1).

Der niedrigste Assoziationsfaktor in der am stärksten verdünnten Lösung beträgt 9. Bei der



Tabelle 1 (nach Valkó, 1937).

Diffusionskonstante und Teilchengrösse von Kongorot bei 25 °.

Chemisches Molekulargewicht des Farbons 652.

Gew.-Konz. d. Farbst. in %	Aequival. konzent. v. NaCl n	Diffusionskonstante in $\text{cm}^2/\text{Tag}$	Teilchenradius in $10^{-8}$ cm	Mol.-Gew. der Teilchen	Assoziationsfaktor
0,005	0,01	0,175	12,0	6280	9
0,005	0,01	0,177			
0,005	0,02	0,166	12,8	7990	12
0,01	0,02	0,165			
0,01	0,05	0,160	14,0	10400	15
0,02	0,05	0,149			
0,05	0,1	0,134	15,7	14700	20
0,05	0,1	0,135			
0,05	0,02	0,106	19,8	29500	45

Erhöhung sowohl der Farbstoffkonzentration als auch der Salzkonzentration erfolgt eine Zunahme des Assoziationsfaktors. Da in Wasser der Dispersitätsgrad beliebig verändert werden kann, ist es ein geeignetes Lösungsmittel, um Molekülaggregate zu strömen.

Das Volumen eines kugeligen Teilchens von 12,8 Å Radius stimmt mit dem Volumen von 12 Kongorotmolekülen, die 24/7/3 Å messen, gut überein. Die in Wirklichkeit vorhandenen Teilchen sind aber nicht kugelförmig, sondern anisodiametrisch. Die Aggregationszahlen von Valkó gelten nur unter der Annahme ziemlich dichter Packung kugeliger Kolloidteilchen. Da eine Lockerstruktur wahrscheinlich ist und praktisch keine kugeligen Kolloidteilchen vorliegen, kann man annehmen, dass die angegebenen Aggregationszahlen zu gross sind.

Ob es wirklich möglich ist, eine molekulare Kongorotlösung zu erhalten, ist schwer zu sagen. Reine organische Flüssigkeiten sind dafür nicht geeignet, denn das Kongorot ist in den meisten schwer löslich oder sogar unlöslich. Ostwald und Quast (1929) untersuchten Wasser-Aethylalkohol-Gemische auf ihre Lösungsfähigkeit. Sie fanden dabei, dass die Löslichkeit in reinem Alkohol noch schlechter ist als in Wasser, dass sie aber in 53,5prozentigem Alkohol ein Maximum durchläuft. Die Diffusionskonstante  $D$  beträgt für eine 0,02prozentige Lösung in reinem Wasser  $2,35 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$ , während sie für 53,5prozentigen Alkohol  $87,9 \cdot 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  beträgt, also viel grösser ist, woraus man schliessen kann, dass diese Lösung kleinere Teilchen enthält. Das Kongorot ist molekular oder wenigstens fast molekular gelöst. Zu den Strömungsversuchen wurde 50prozentiger Alkohol als Lösungsmittel verwendet. Die Abweichungen sind vom 53,5prozentigen so klein, dass sie kaum in Betracht fallen. Wenn das Kongorot in diesem Lösungsmittel auch nicht molekular gelöst wäre, sondern Aggregate von 3 oder sogar 4 Molekülen vorhanden wären, würde dies unsere Untersuchungen nicht stark beeinträchtigen. Die Stärke

der Doppelbrechung wäre wahrscheinlich etwas grösser, das Vorzeichen wäre aber gleich; denn wenn man sich 3 oder 4 Kongorotmoleküle zu einem Kolloidteilchen zusammengelagert denkt, so ist, wie die Abb. 11e zeigt, die Ausdehnung der Teilchen auch im ungünstigsten Falle in der Richtung der Moleküllängsachse immer noch die grösste. Die Moleküllängsachse würde auf Grund der Moleküldimensionen in der Richtung der Stromlinien liegen.

Ein weiteres Lösungsmittel, das verwendet wurde, ist wässriges 50prozentiges Glycerin. Infolge seiner hohen Viskosität ist es für Strömungsversuche besonders geeignet, weil die desorientierende Brownsche Molekularbewegung der Farbteilchen weniger wirksam ist; aus diesem Grund ist die Ausrichtung grösser, und damit wird auch die Doppelbrechung stärker. Glycerin ist für Kongorot ein besseres Lösungsmittel als Wasser.

Die Lösungen wurden aus dem Kongorot von Grübler hergestellt, das ungefähr 31 % anorganische Salze (NaCl) enthält (Michel, 1944). Es wurden wässrige Lösungen von kleiner Farbkonzentration, nämlich von 0,01–0,05 %, verwendet. Das entspricht aber infolge des vorhandenen NaCl einer tatsächlichen Farbstoffkonzentration von nur 0,007–0,034 %. Die 31 % NaCl des Kongorotpulvers entsprechen hier einer zirka 0,0006 bis 0,003 normalen Lösung. Der Vergleich dieser Konzentration mit den in der Tabelle 1 angegebenen zeigt, dass das Kongorot unserer Lösungen eine mittlere Konzentration aufweist, dass aber der Salzgehalt sehr klein ist. Da mit abnehmender Kongorot- und Salzkonzentration die Aggregationszahl kleiner wird (Ostwald und Quast, 1929 und 1930; Valkó, 1935), kann auf Grund dieser beiden Grössen bei den verwendeten wässrigen Lösungen ein mittlerer Assoziationsgrad von 10 angenommen werden.

Die wässrigen Lösungen zeigen einen schwachen, aber deutlichen Tyndalleffekt, während die Lösungen in 50prozentigem Alkohol und in 50prozentigem Glycerin nur einen ganz undeutlichen oder gar keinen Effekt zeigen. Die Grösse der gelösten Teilchen ist da offenbar noch zu klein, um das Licht deutlich zu zerstreuen.

c) Die Abhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung vom Lösungsmittel und vom Gradienten. Zuerst wurde bei konstanter Temperatur (20 °) die Abhängigkeit der Stärke der Strömungsdoppelbrechung ( $n_\gamma - n_\alpha$ ) und des Auslöschwinkels  $\varphi$  vom Lösungsmittel bestimmt. Um da vergleichbare Werte zu erhalten, mussten für die Berechnung der Doppelbrechung und der Auslöschwinkel immer das erste Maximum und der erste Schnittpunkt mit der Abszissenachse der Sinuskurve (Abb. 3) bestimmt werden, weil sich im Verlauf des Versuches nicht nur die Stärke der Doppelbrechung, sondern auch der Auslöschwinkel veränderten, da die Teilchen bei der Strömung aggregieren.

Tabelle 2

Lösungsmittel	Gradient	Temp.	Konz. des Kongorotes in %	Äquivalentkonz. von NaCl $n$	$\alpha_{\max}$	$(n_\gamma - n_\alpha)$	$\varphi$
Wasser . . . . .	10400	30°	0,007	0,0006	1,55°	$0,109 \cdot 10^{-6}$	80,6°
	22800	20°	0,034	0,003	1,10°	$0,078 \cdot 10^{-6}$	82,0°
	27800	20°	0,017	0,0015	2,00°	$0,148 \cdot 10^{-6}$	82,0°
Aethylalk. 50%ig	34400	20°	0,07	0,005	0,80°	$0,056 \cdot 10^{-6}$	76,0°
Glyzerin 50%ig	16600	20°	0,07	0,005	0,58°	$0,041 \cdot 10^{-6}$	60,0°
	22800	20°	0,07	0,005	0,66°	$0,047 \cdot 10^{-6}$	61,0°
	27800	20°	0,07	0,005	0,66°	$0,047 \cdot 10^{-6}$	63,0°
	39600	20°	0,07	0,005	0,86°	$0,061 \cdot 10^{-6}$	65,0°

gieren (Frey-Wyssling und Weber, 1942). Am langsamsten erfolgten diese Aenderungen in Glyzerin-Wasser-Lösungen. Aber auch hier war es notwendig, mit den Messungen immer bei der gleichen Drehtischstellung anzufangen. Es war auch von Vorteil, dass für jede Messung ungefähr gleich viel Zeit gebraucht wurde.

In der Tabelle 2 sind die Doppelbrechungseffekte und die Auslöschwinkel in den drei angewandten Lösungsmitteln zusammengestellt.

Da die Drehwinkel  $\alpha$  sehr klein sind und die Grenze der Messgenauigkeit bei  $0,2^\circ$  liegt, mussten die Drehwinkelwerte als Mittel aus mehreren Messungen ermittelt werden. Betrachten wir zuerst einmal die Drehwinkelwerte  $\alpha_{\max}$  bzw. die Doppelbrechung  $(n_\gamma - n_\alpha)$ . Es fällt auf, dass die Werte von  $(n_\gamma - n_\alpha)$  sehr gering sind; der Drehwinkel  $\alpha$  des Analysators liegt fast an der unteren Messgrenze, beträgt er doch bei Aethylalkohol und Glyzerin nicht einmal  $1^\circ$ . Trotzdem die Farbkonzentrationen im Wasser kleiner sind als in Aethylalkohol und Glyzerin, beträgt die Doppelbrechung im Wasser bei entsprechenden Gradienten  $G$  das Zwei- bis Dreifache. In der wässrigen Lösung gelang es noch bei einem Gefällswert von 10400, den Drehwinkel ziemlich genau zu bestimmen, während es in Glyzerinlösungen bei Gradienten, die kleiner als 16600 sind, nicht mehr möglich ist, genau zu messen, weil die Effekte zu klein sind.

Wenn man mit Valkó (1935) annimmt, dass die im Wasser gelösten Teilchen aus zirka zehn Kongorotmolekülen bestehen, so kann man aus den Werten von  $(n_\gamma - n_\alpha)$  schliessen, dass die Aggregationszahl in den beiden andern Lösungsmitteln noch kleiner sein muss. Am geringsten ist sie im Glyzerin, denn die Werte für  $(n_\gamma - n_\alpha)$  sind hier noch kleiner als in Alkohol, trotzdem die viel höhere Viskosität des Glyzerins bei gleicher Aggregation höhere Doppelbrechungswerte erwarten lassen sollte.

Die Auswertung der Resultate für die Auslöschwinkel  $\varphi$  zeigt uns, dass die gelösten Teilchen, Moleküle oder Kolloidteilchen, in allen drei Lösungsmitteln optisch positiv sind, denn  $n_\gamma$  der geströmten Substanz schliesst mit dem Apparatenradius einen Winkel zwischen  $45-90^\circ$  ein. In der

Grösse der Auslöschwinkel herrschen beträchtliche Unterschiede. Nach den Messergebnissen ist die Ausrichtung der Teilchen im Wasser am besten; denn wässrige Lösungen besitzen die grössten Auslöschwinkel; folglich muss auch das Längen-Breiten-Verhältnis der Kongorotteilchen am grössten sein. In 50prozentigem Glyzerin sind die Winkel  $\varphi$  am kleinsten, was auf ein kleines Längen-Breiten-Verhältnis der Teilchen schliessen lässt. Die Kongorotlösungen im 50prozentigen Aethylalkohol nehmen inbezug auf die Doppelbrechung wie auch inbezug auf die Auslöschwinkel eine Mittelstellung ein.

Es soll nun noch für Lösungen in 50prozentigem Glyzerin bei konstanter Temperatur und Konzentration die Abhängigkeit der Stärke der Strömungsdoppelbrechung und des Auslöschwinkels vom Gradienten bestimmt werden. Um vergleichbare Werte zu erhalten, mussten infolge der oben erwähnten Veränderungen für die Messungen bei jedem Gradienten wieder frische Lösung in die Strömungsdoppelbrechungstrommel eingefüllt werden.

Es wurden 0,07prozentige Lösungen verwendet. Abb. 4 zeigt uns die Abhängigkeit des Analysator-drehwinkels  $\alpha$  und damit der Doppelbrechung  $(n_\gamma - n_\alpha)$  vom Gradienten. Die Doppelbrechung nimmt mit steigendem Gradienten zu. Wird der Gradient null, so wird die Teilchenausrichtung aufgehoben, und damit verschwindet die Doppelbrechung. Sie nimmt mit dem Gradienten nicht linear zu, wie das für Teilchen mit einem Längen-Breiten-Verhältnis von wenig grösser als 1 der Fall sein sollte (Boehm, 1939). Sie müssen folglich

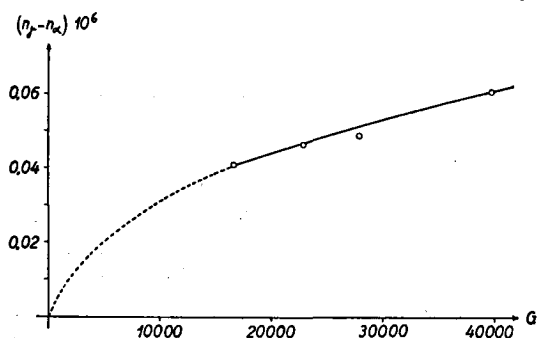


Abb. 4. Doppelbrechung  $(n_\gamma - n_\alpha)$  einer 0,07%igen Kongorotlösung in 50%igem wässrigem Glyzerin in Abhängigkeit vom Gradienten  $G$ .

stäbchenförmig sein. Da aber die Doppelbrechungswerte, trotz der stäbchenförmigen Teilchen so klein sind, muss man vermuten, dass molekulare, oder doch wenig aggregierte Teilchen in der Lösung vorhanden sind. Im Prinzip ist der Verlauf der Kurve gleich wie beim Strömen von Karnaubawachslösungen, in denen das Wachs als lange Stäbchen dispergiert ist (Weber, 1942); in unserem Fall ist allerdings die Doppelbrechung viel geringer.

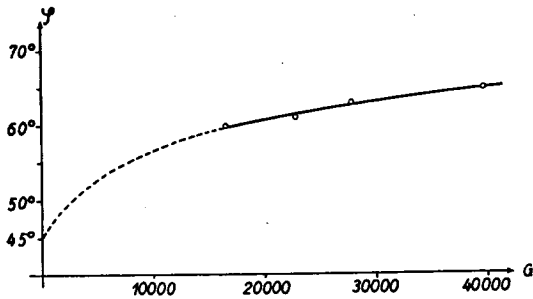


Abb. 5. Auslöschwinkel  $\varphi$  einer 0,07%igen Kongorotlösung in 50%igem wässrigem Glycerin in Abhängigkeit vom Gradienten  $G$ .

In Abb. 5 ist die Abhängigkeit der Auslöschrichtung vom Gradienten dargestellt. Es gelingt auch bei den grössten angewandten Gradienten nicht, maximale Winkel von  $90^\circ$  zu erhalten; der Auslöschwinkel bleibt im Gegenteil relativ klein und erreicht beim Gradienten von 39600 einen Wert von nur  $65^\circ$ . Dies muss der Kleinheit der gelösten Teilchen zugeschrieben werden, bei denen die desorientierende Brownsche Molekularbewegung viel stärker wirken kann als bei grossen Teilchen.

d) *Strömungsdoppelbrechung und Teilchenwachstum in verschiedenen Lösungen.* Um sich über die Eigenschaften einer doppelbrechenden Lösung zu orientieren, wird im allgemeinen zuerst die Sinuskurve (Abb. 3) in einem Drehtischbereich von mindestens  $90^\circ$  einmal durchgemessen, obwohl für die Bestimmung der Doppelbrechung und des Auslöschwinkels nur die Maximalamplitude und der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszissenachse notwendig sind.

Bei solchen Messungen an verschiedenen Karnaubawachslösungen hat Weber (1942) beobachtet, dass bei wiederholter Messung der Lösung die Doppelbrechungswerte grösser werden, und sich auch der Auslöschwinkel ein wenig verändert. Ganz ähnliche Beobachtungen machten Frey-Wyssling und Weber (1942) an einer wässrigen Kongorotlösung; auch da wurde eine fortschreitende Steigerung der Strömungsdoppelbrechung und eine Veränderung des Auslöschwinkels festgestellt.

Bei unseren Untersuchungen wurde dieser systematische Gang der Kompensationskurven wiederum beobachtet.

Eine 0,017%ige wässrige Lösung von Kongorot wurde bei einem Gradienten  $G = 27800$  bei  $20^\circ$  geströmt (Abb. 6) und im Bereiche von  $\beta' = -15^\circ$  bis

$+120^\circ$ , der zwei Maximalamplituden und einen Schnittpunkt der Kompensationskurve umfasst, viermal hintereinander durchgemessen. Die Messungen beginnen bei A. Wie die Kurve und die Tabelle 3 zeigen, nimmt die Strömungsdoppelbrechung beständig zu. Auch der Auslöschwinkel nimmt im Verlaufe der Messungen, die 3 Stunden dauerten, um einige Grade zu. Da hier der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszissenachse  $\beta'$  im absteigenden Ast bestimmt wird, berechnet man den Auslöschwinkel nach der Formel

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

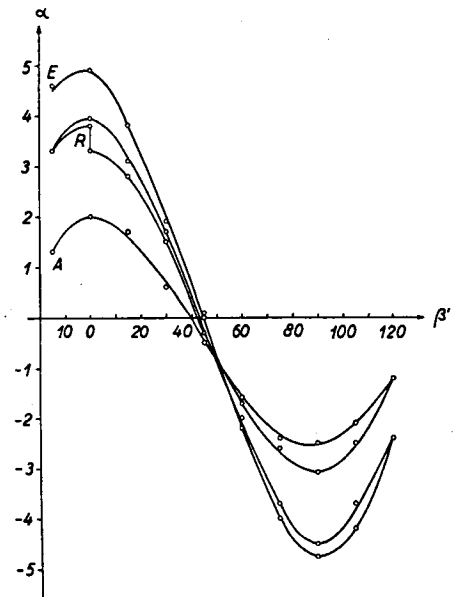


Abb. 6. Kompensationskurve einer 0,017%igen wässrigen Kongorotlösung geströmt mit einem Gradienten von 27800 bei  $20^\circ$  C. A=Beginn, E=Ende der Messungen, R=Ruhe während  $\frac{1}{2}$  Stunde.  $\alpha$ =Kompensationswinkel,  $\beta'$ =Drehtischstellung.

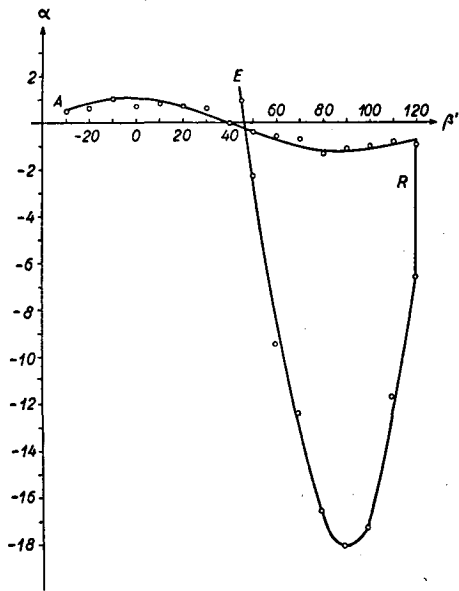
Tabelle 3.

	$\alpha_{\max}$	$\beta'$	$\varphi$
1.	$2,0^\circ$		
2.	$2,7^\circ$	$40^\circ$	$82^\circ$
3.	$3,2^\circ$	$42^\circ$	$84^\circ$
4.	$3,3^\circ$		
5.	$3,8^\circ$		
6.	$3,95^\circ$	$43^\circ$	$85^\circ$
7.	$4,5^\circ$		
8.	$4,75^\circ$	$45^\circ$	$87^\circ$
9.	$4,9^\circ$		

Die Doppelbrechung steigt auf ungefähr das 2,5fache des Anfangswertes. Am Ende E der Messungen konnte nicht mehr gemessen werden, weil die Lösung dunkelrot und trübe wurde. An der Stelle R der Kurve wurden die Messungen während  $\frac{1}{2}$  Stunden unterbrochen; trotz des Unterbruches stieg aber der Kompensationswinkel  $\alpha$  weiter um  $\frac{1}{2}^\circ$ . Dieses Anwachsen der Doppelbrechung ist ein irreversibler Vorgang.

Die Kurvenschnittpunkte mit der Abszissenachse haben sich um  $5^\circ$  nach höheren Werten verschoben, d. h. der Auslöschwinkel ist von  $82^\circ$  auf  $87^\circ$  gestiegen. Da  $\varphi$  zwischen  $45^\circ$  und  $90^\circ$  liegt, müssen die gelösten Teilchen optisch positiv sein. Die Grösse von  $82^\circ$  bis  $87^\circ$  lässt stäbchenförmige Teilchen mit ziemlich grossen Längen-Breiten-Verhältnissen vermuten.

In *Abbildung 7* sind die Messergebnisse einer 0,034-%igen, 3 Monate alten, wässrigen Lösung dargestellt, die bei einem Gradienten von 22800 geströmt wurde. Die Doppelbrechung ist hier besonders stark angewachsen, nämlich auf das 16,4fache (*Tabelle 4*).



**Abb. 7.** Kompensationskurve einer 0,034-%igen, 3 Monate alten wässrigen Kongorotlösung, geströmt mit einem Gradienten von 22800 bei 20° C. A=Beginn, E=Ende der Messungen, R=Ruhe während 2 Stunden,  $\alpha$ =Kompensationswinkel,  $\beta'$ =Drehtischstellung.

An der Stelle R wurden die Messungen während 2 Stunden unterbrochen, während dieser Zeit ist der Winkel  $\alpha$  um 6° von 0,6 auf 6,6° angestiegen. Trotz dem Alter der Lösung von 3 Monaten sind die Anfangswerte für  $\alpha$  sehr klein. Aus diesem Grunde muss man annehmen, dass die Doppelbrechung erst zu steigen beginnt, wenn mit dem Strömen begonnen wird, d. h. wenn ein Anstoss erfolgt, der die Aenderung einleitet. Von da wächst sie dann weiter, trotz Unterbruch der Strömung. Hier ist der Auslöschwinkel gleich stark gestiegen wie beim vorigen Beispiel.

*Tabelle 4.*

	$\alpha_{\max}$	$\varphi$
1.	1,1°	
2.	1,2°	82°
3.	18,1°	88°

Die Doppelbrechungszunahme kann durch verschiedene Faktoren bedingt sein:

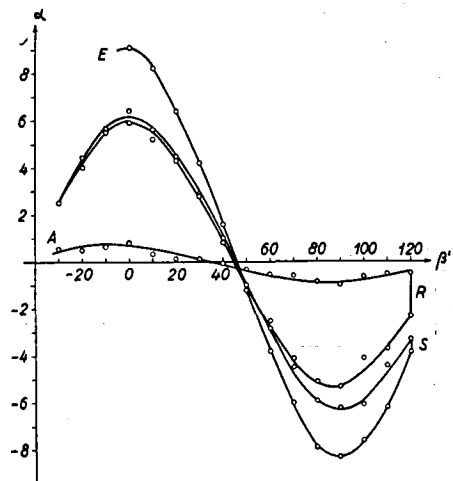
1. durch zunehmende Konzentration,
2. durch zunehmende Viskosität und
3. durch Teilchenvergrößerung.

Die ersten beiden Faktoren fallen nicht in Betracht, da Konzentration und Viskosität konstant gehalten worden sind.

Die Aenderung der Doppelbrechung kann nur durch ein Wachstum der gelösten Teilchen erklärt werden, d. h. durch eine Micellvergrößerung. Dies wird durch die geströmte Lösung selbst

bestätigt, denn das Kongorot fällt am Schluss der Messungen als mikroskopisch sichtbare Teilchen aus.

Aus dem Anwachsen der Doppelbrechung und aus der Aenderung des Auslöschwinkels kann man sich ein Bild von der Art des Teilchenwachstums machen. Schon in der nicht geströmten Lösung



**Abb. 8.** Kompensationskurve einer 0,07-%igen Kongorotlösung in 50-%igem Aethylalkohol, geströmt mit einem Gradienten von 34400 bei 20° C. A=Beginn, E=Ende der Messungen, R=Ruhe während ½ Stunde, S=Ruhe während 20 Minuten.  $\alpha$ =Kompensationswinkel,  $\beta'$ =Drehtischstellung.

müssen stäbchenförmige Kolloidteilchen vorhanden sein; dies geht ohne weiteres aus dem grossen Auslöschwinkel  $\varphi$  hervor. Aus der starken Erhöhung der Doppelbrechung folgt, dass ein grosses Micellwachstum eintritt, welches eine bessere Ausrichtung der Teilchen bewirkt. Das Längen-Breiten-Verhältnis wird, wie die Aenderung des Auslöschwinkels zeigt, ebenfalls grösser, d. h., das relative Wachstum ist in der Richtung der Stäbchenachse grösser als in der Richtung senkrecht dazu.

Etwas anders verhält sich die 0,07prozentige Lösung in 50prozentigem Aethylalkohol. Wie die *Abb. 8* und die *Tab. 5* zeigen, besteht ein besonders deutlicher Unterschied zur wässrigen Lösung in der Aenderung des Auslöschwinkels. Zu Beginn der Messungen ist er deutlich kleiner, nämlich 76°, als in wässriger Lösung; er wächst dann stark an und erreicht denselben Endwert. Der Gang der Doppelbrechung ist wieder sehr gross. Die Mes-

*Tabelle 5.*

	$\alpha$	$\beta'$	$\varphi$
1.	0,8°	34°	76°
2.	0,9°		
3.	5,4°	44,5°	86,5°
4.	6,0°		
5.	6,2°	45°	87°
6.	6,3°		
7.	8,3°	46°	88°
8.	9,1°		

sung musste wiederum infolge Trübung und starker dunkelroter Färbung der Lösung abgebrochen werden.

Aus diesem Verhalten folgt, dass zu Beginn der Messung die gelösten Teilchen kleiner sind (kleinere Doppelbrechung) und auch ein kleineres Längen-Breiten-Verhältnis besitzen (kleinerer Auslöschwinkel  $\varphi$ ) als im Wasser. Während der Rotation tritt ein starkes Wachstum der Teilchen ein, das fort dauert bis zur Koagulation. Entsprechend dem grossen Gang ( $12^\circ$ ) des Auslöschwinkels, nimmt das Längen-Breiten-Verhältnis der Teilchen stark zu. Sie wachsen also in der Richtung der Längsachse viel schneller als senkrecht dazu.

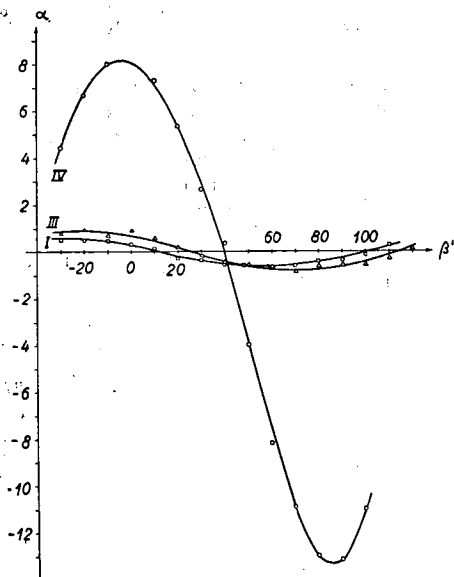


Abb. 9. Kompensationskurve einer 0,07%igen Kongorotlösung in 50%igem wässrigem Glycerin, geströmt bei einem Gradienten von 27800 bei  $20^\circ\text{C}$ . Kurvennummern I, II und IV entsprechen der Reihenfolge der Messungen.  $\alpha$  = Kompensationswinkel,  $\beta'$  = Drehtischstellung.

Als drittes Beispiel soll das Verhalten einer 0,07prozentigen Lösung von Kongorot in 50prozentigem wässrigem Glycerin beschrieben werden. Sie wurde bei einem Gradienten von 27800 geströmt. Die drei in Abb. 9 eingezeichneten Kurven ergeben sich aus Messungen an ein und derselben Lösung, die mit Unterbrüchen (siehe Tab. 6) viermal über einen Drehtischbereich von  $-30^\circ$  bis  $+120^\circ$  durchgemessen wurde, die Nummern der Kurven entsprechen der Reihenfolge der Messungen. Die Kurve II, die zwischen den Kurven I und III liegt, wurde in der graphischen Darstellung weggelassen.

Während bei der wässrigen und alkoholischen Lösung, bald nachdem sie in Bewegung gesetzt wurden, eine Änderung des Analysatordrehwinkels, d. h. eine Änderung der Doppelbrechung eintritt, ist hier trotz langanhaltendem Strömen und dreimaligem Durchmessen fast kein Doppelbrechungsgang festzustellen. Der Drehwinkel ändert sich nur von  $0,6$  auf  $0,8^\circ$ . Die Stärke der Doppelbrechung ist anfangs kleiner als in den

vorher beschriebenen Lösungen, trotzdem die höhere Viskosität des Glycerins bei gleicher Teilchengrösse wie in wässriger und alkoholischer Lösung, eine grössere Doppelbrechung ergeben sollte. Der kleinere Wert in Glycerin deutet folglich auf kleinere gelöste Teilchen hin als in Wasser und Alkohol.

Tabelle 6.

	$\alpha$	$\varphi$
Kurve I	$0,6^\circ$	$53^\circ$
Messunterbruch: $\frac{1}{2}$ Stunde rotierend + $\frac{1}{2}$ Stunde ruhend		
Kurve II	$0,7^\circ$	$58^\circ$
Messunterbruch: 1 Stunde rotierend + 2 Stunden ruhend		
Kurve III	$0,8^\circ$	$67^\circ$
Messunterbruch: 1 Stunde rotierend + 16 Stunden ruhend		
Kurve IV	$8,1^\circ$ $13,3^\circ$	$82^\circ$

Die Kurve IV zeigt, dass nach längerer Zeit doch noch ein Doppelbrechungszuwachs eintrat, und zwar beträgt er etwa das 20fache des Anfangswertes. Das lässt wieder auf ein sehr starkes Teilchenwachstum schliessen.

Wie die Tab. 6 zeigt, sind die Anfangswerte für die Auslöschwinkel gering, nur wenige Grade über  $45^\circ$ . Das Längen-Breiten-Verhältnis ist folglich ziemlich klein. Aus der Kleinheit des Auslöschwinkels muss man vermuten, dass in der Lösung Teilchen sind, die aus ungefähr 1—4 Molekülen bestehen, die Seite an Seite zusammengelagert sind (Abb. 11e); das ergäbe ein Längen-Breiten-Verhältnis von ungefähr 4—2. Der Auslöschwinkel strebt beim Micellwachstum einem ähnlichen Endwert zu wie bei den andern Lösungen.

Das Wachstum der Teilchen geht vermutlich so vor sich, dass anfänglich das Längenwachstum vorherrscht, dafür spricht das stete und starke Anwachsen von  $\varphi$ , währenddem die Doppelbrechung fast gleich bleibt. Wenn dann die Teilchen eine bestimmte Länge erreicht haben, setzt ein Dickenwachstum ein, das neben dem Längenwachstum stattfindet. Dafür spricht, dass neben dem starken Anwachsen der Doppelbrechung auch  $\varphi$  noch weiterhin zunimmt.

Solche Molekülaggregate wurden schon von Zocher (1921), Freundlich und Dannenberg (1926) und anderen beschrieben. Die Erscheinung der sich ändernden Doppelbrechung, d. h. des Teilchenwachstums, wird von Zocher als Alterung bezeichnet. Er hat sie an Seifenlösungen beobachtet, deren stäbchenförmige Teilchen während des Kolloidwachstums in plättchenförmige übergingen. Freundlich und Dannenberg haben besonders

das Vanadinpentoxydsol und das Benzopurpurin-  
sol in bezug auf die Alterung untersucht. Bei bei-  
den stellten sie ein Micellwachstum fest. Dasjenige  
des  $V_2O_5$ -Sols wird im wesentlichen bestimmt  
durch eine Kristallisation, indem sich die kleinsten  
 $V_2O_5$ -Teilchen auflösen, und sich der gelöste  
Stoff auf den grösseren Teilchen niederschlägt,  
während es sich beim Benzopurpurinsol um eine  
gerichtete Koagulation handelt. Darunter verstehen  
wir nicht eine Anlagerung von Molekülen an ein  
grösseres Teilchen, sondern eine nach einer Rich-  
tung geordnete Zusammenlagerung von schon vor-  
handenen Kolloidteilchen. Ein solches Teilchen-  
wachstum im Strömungsfeld hat auch *Thiessen*  
(1931) an kolloidem Na-Oleat beobachtet. Er führt  
die Zunahme der Strömungsdoppelbrechung  
auf ein ausgesprochenes Längenwachstum durch  
gerichtete Koagulation und der damit verbundenen  
besseren Orientierung zurück.

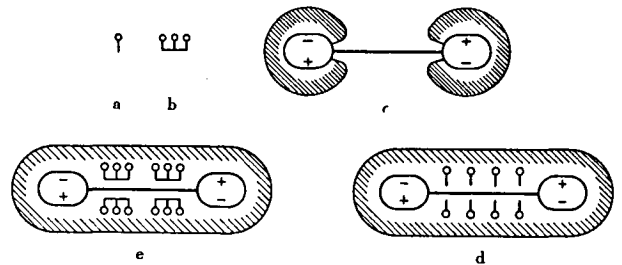
Beim Kongorot beruht das Teilchenwachstum  
vermutlich wie beim Benzopurpurin auf der Zu-  
sammenlagerung von Kolloidteilchen durch ge-  
richtete Koagulation. Wie wir aus den vorhergehen-  
den Messungen gesehen haben, ist die Art des  
Wachstums je nach dem Lösungsmittel ver-  
schieden.

Die Ursache der Koagulationserscheinungen  
sind Nebenvalenzkräfte (van der Waals'sche Kohäsionskräfte). Diese Kräfte verursachen den Zu-  
sammenschluss der Moleküle und Kolloidteilchen  
zu Bündeln. Beim Strömen wird die Koagulation  
erleichtert, weil die Micelle im Strömungsfeld  
ausgerichtet werden und infolgedessen durch die  
Kohäsionskräfte besser zusammengefasst werden  
können.

e) *Schema der gelösten Teilchen.* Es soll nun  
versucht werden, mit Hilfe der Ergebnisse der  
Strömungsuntersuchungen ein Schema für den  
Lösungszustand des Kongorotes zu geben.

Die Löslichkeit des Kongorotes hängt ab von der  
Fähigkeit, im Lösungsmittel zu dissoziieren und  
von der Hydratation, die als Stabilisator wirkt  
(*Pallmann*, 1931). Damit beim Kongorot die  
 $SO_3Na$ - und die  $NH_2$ -Gruppen dissoziieren kön-  
nen, müssen immer Wassermoleküle im Lösungs-  
mittel vorhanden sein. Die dissoziierten Grup-  
pen, die positive und negative elektrische Ladun-  
gen besitzen, ziehen Wassermoleküle, die Dipole  
darstellen, an und umgeben sich so mit einem  
Hydratationsmantel. Da in wässriger Lösung  
infolge der Lipophilie des Benzidinkernes im  
Kongorotmolekül nur die beiden Enden, die dis-  
soziierte Gruppen besitzen, hydratisiert werden,  
und sich ferner die positiven und negativen  
Ladungen verschiedener Moleküle anziehen, ist  
eine molekulare Löslichkeit im Wasser erschwert.  
Umgekehrt ist eine molekulare Löslichkeit in  
organischen Lösungsmitteln, z. B. absolutem  
Aethylalkohol nicht möglich infolge fehlender  
Dissoziation. Maximale Löslichkeit ist zu erwarten  
in Mischungen von Wasser und polar gebauten

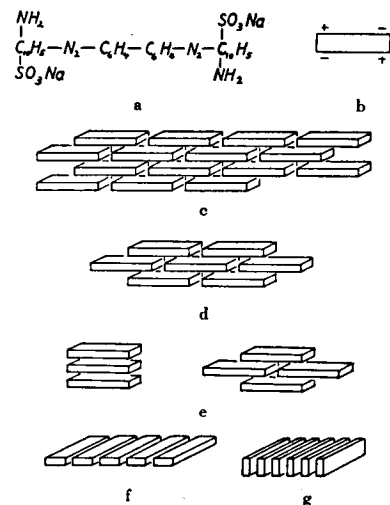
Lösungsmitteln z. B. Aethylalkohol und Glycerin.  
Da ist eine Dissoziation der Molekülen und  
damit eine Hydratation derselben möglich. Die  
polaren Moleküle des Alkohols und des Glycerins  
können sich mit ihren lipophilen Enden an den  
lipophilen Benzidinkern anlagern. Die hydro-  
philen Enden können sich mit Wassermolekülen  
umgeben (*Abb. 10*).



**Abb. 10.** Lösungsschema des Kongorotes in verschiedenen Lösungsmitteln. a) Aethylalkoholmolekül,  $\circ$  = hydrophiler Pol,  $|$  = lipophiler Pol, b) Glycerinmolekül, c) in Wasser dissoziiertes Kongorotmolekül mit Hydratationsmantel (schraffiert) an den Enden, d) Kongorotmolekül in 50%igem Aethylalkohol mit Hydratationsmantel, e) Kongorotmolekül in 50%igem Glycerin mit Hydratationsmantel.

Die Ergebnisse der Strömungsdoppelbrechungs-  
untersuchungen sind in der *Abb. 11* dargestellt.  
Die Zusammenlagerung wird durch den Dipol-  
charakter der Kongorotmoleküle bewirkt. Die  
Lösung im Wasser besitzt auf Grund der Mes-  
sungen und der Angaben von *Valkó* (1935) wahr-  
scheinlich Micelle von der Grösse, wie sie in  
*Abb. 11c* sind. Die Ergebnisse der Messungen in  
50prozentigem Alkohol lassen Teilchen wie in  
*Abb. 11d* und in 50prozentigem Glycerin solche  
wie in *Abb. 11e* vermuten.

Eine ähnliche Vorstellung über den Aufbau  
der Farbstoffmicelle haben *Pauli* und *Lang* (1936)  
gegeben. Nach diesen Autoren sollen sich die



**Abb. 11.** a) Kongorot, b) Dipolschema, c)–e) stäbchenförmige, wahrscheinliche Schwarmbildung der Dipole, c) in Wasser, d) in 50%igem Aethylalkohol, e) in 50%igem Glycerin, f) und g) Möglichkeiten von bandförmiger Schwarmbildung.

Benzolkerne des Kongorotes aufeinanderlagern zu einem dreidimensionalen stäbchenförmigen Aggregat.

Bei den kleinen Aggregationszahlen, besonders in Glycerin, ist es nicht möglich, dass die 24 Å langen Moleküle quer zur Längsachse der Micelle gelagert sein können, weil bei dieser Zusammenlagerung die Dimension der Micelle parallel zur Molekülachse grösser ist als senkrecht dazu. Solche bandförmigen Aggregate wie sie *Abb. 11f* zeigt, sind wenig wahrscheinlich. Da nun das Vorzeichen der Doppelbrechung in der Wasser-Glycerin-Lösung, in welcher die Moleküle parallel zu den Stromlinien der geströmten Lösung liegen, gleich ist, wie in der alkoholischen und wässrigen Lösung, kann man annehmen, dass die Molekülachsen in diesen letztgenannten Lösungen parallel zur Teilchenachse und damit auch parallel zu den Stromlinien verlaufen. Kolloidteilchen, in denen die Moleküle quer zur Längsachse liegen würden, müssten aus einem Mehrfachen der Zahl von Molekülen, die durch *Valkó* bestimmt worden sind, bestehen, damit das Längen-Breiten-Verhältnis eine ähnlich gute Ausrichtung erlauben würde, wie sie tatsächlich vorliegt.

#### 4. Optische Eigenschaften des kristallisierten Kongorotes.

Um weiter in das Problem der Kongoroteinlagerung in Zellulose vorzudringen, wurde noch der reine, kristallisierte Farbstoff auf seine optischen Eigenschaften untersucht.

Die Anisotropie der Kriställchen im polarisierten Licht beruht auf zwei verschiedenen Grössen, nämlich auf der Stärke der Doppelbrechung und auf der Stärke der Doppelabsorption (Dichroismus). Zu den Doppelbrechungs- und Dichroismusmessungen eignen sich die fädigen Kriställchen gut. Infolge der Kleinheit der Kriställchen ist es allerdings nicht möglich zu entscheiden, welcher Kristallklasse sie angehören; vermutlich sind sie monoklin (*Meyer und Mark, 1940, Bd. I, S. 147*).

Alle Messungen sind mit einem grossen Leitz-Polarisationsmikroskop ausgeführt worden, dessen Lichtquelle aus einer Leitz-Punktlichtlampe und dem grossen Leitz-Monochromator besteht.

a) *Messung der Doppelbrechung.* Zwischen gekreuzten Nicols löschen die Kriställchen aus, wenn ihre Längsachsen parallel oder senkrecht zur Schwingungsebene des Polarisators stehen, die Auslöschung ist also gerade. Schaltet man ein Gipsplättchen Rot I ein, so zeigt sich bei sehr dünnen Kriställchen, dass die Doppelbrechung in bezug auf die Kristall-Längsachse positiv ist. Aus diesen Tatsachen folgt, dass der grösste Brechungsindex  $n_\gamma$  in der Richtung der Achse und der kleinste  $n_\alpha$  senkrecht dazu liegt. Unter der Doppelbrechung versteht man die Differenz der beiden Brechungsindizes ( $n_\gamma - n_\alpha$ ). Ein sehr grosses Hindernis für die Messung ist die starke Lichtabsorption, besonders im Gebiet der kleineren Wellenlängen; aus diesem Grund wurde die Doppelbrechung im roten Licht an dünnen Kriställchen gemessen.

Die Doppelbrechung wurde berechnet, indem mit dem Kompensator von *Berek* der Gangunterschied  $\Gamma$  bestimmt wurde. Mit Hilfe eines geeichten Messokulars konnte die Dicke  $d$  der Kriställchen gemessen werden, woraus sich die Doppelbrechung nach der Beziehung

$$(n_\gamma - n_\alpha) = \frac{\Gamma}{d}$$

ergibt.

Der mit dieser Methode berechnete Wert für die Doppelbrechung ist das Mittel aus Messungen an 100 Kongorotkriställchen. Sie wurden im roten Licht von der Wellenlänge  $\lambda = 656 \text{ m}\mu$  durchgeführt. Die erhaltene positive Doppelbrechung beträgt:

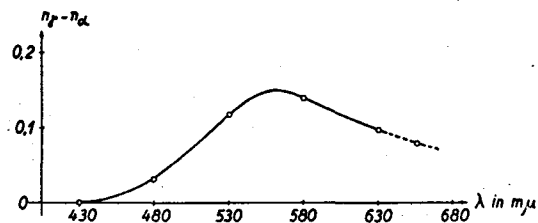
$$(n_\gamma - n_\alpha) = +0,1366 \pm 0,0036.$$

Der mittlere Fehler beträgt nur  $\pm 2,6 \%$ .

*Neubert* (1925) hatte an einem Kongorotausstrich die Gangunterschiede  $\Gamma$  in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge gemessen. Die Messresultate sind in der *Tabelle 7* zusammengestellt.

*Tabelle 7.*

$\lambda$ in $\text{m}\mu$	430	480	530	580	630
$\Gamma$ in $\text{m}\mu$	0,00	30	110	130	90
$(n_\gamma - n_\alpha)$	0,00	0,032	0,118	0,140	0,097



*Abb. 12.* Doppelbrechung ( $n_\gamma - n_\alpha$ ) eines Kongorotausstriches in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge  $\lambda$ .

Auf Grund der Dicke des Ausstriches von  $0,93 \mu$  wird nun noch die Doppelbrechung ( $n_\gamma - n_\alpha$ ) berechnet. Sie ist in der *Abb. 12* in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge dargestellt. Für das blaue Licht ist die Doppelbrechung sehr klein, im grünen von der Wellenlänge  $\lambda = \text{ca. } 560 \text{ m}\mu$  erreicht sie ein Maximum von ca. 0,15, um im roten Licht wieder etwas kleiner zu werden. Durch Interpolation erhalten wir für das Licht der Wellenlänge  $656 \text{ m}\mu$  eine Doppelbrechung von ca. 0,08. Dieser Wert ist viel kleiner als der, den wir an Kriställchen gemessen haben. Die Differenz ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, dass beim Ausstrich die einzelnen doppelbrechenden Teilchen nicht ideal gerichtet sind, sondern noch eine bestimmte Streuung aufweisen, die die Doppelbrechung erniedrigt.

b) *Messung des Dichroismus.* Wie der Kongorotausstrich zeigen auch die Kriställchen einen starken positiven Dichroismus. Bei sehr dünnen Nadeln ist er rotfarblos, bei dickeren Kriställchen dagegen nur noch dunkelrot-hellrot. Die Richtung der stärksten Absorption verläuft parallel zur Kristall-Längsachse.

Die Messungen wurden für verschiedene Wellenlängen von violett bis rot durchgeführt, um ein Bild zu erhalten über die Abhängigkeit des Dichroismus von der Lichtwellenlänge. Als Messinstrument diente ein dichroskopisches Okular, das zwei senkrecht zueinander orientierte Nicols enthält, deren Gesichtsfel-

der in einer scharfen Linie aneinanderstossen (Frey-Wyssling, 1942). Da der Dichroismus mit einem Okularnicol beobachtet wird, muss für die Untersuchung der Polarisatornicol unter dem Mikroskopisch ausgeschaltet werden. Ueber dem Dichroskopokular bringt man einen drehbaren Analysatornicol an und stellt diesen so ein, dass seine Schwingungsrichtung mit der einen der beiden Schwingungsrichtungen im Dichroskop übereinstimmt. Die eine Hälfte des Gesichtsfeldes im Dichroskop ist dann schwarz (gekreuzte Nicols) und die andere hell (parallele Nicols). Wird nun der

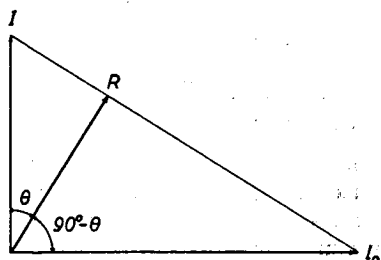


Abb. 13. Ableitung der Formel  $E = 2 \cdot \log \cotg \theta$ .

- $I$  = Intensität des Lichtes nach dem Verlassen des Objektes im hellen Feld.
- $I_0$  = Lichtintensität nach dem Durchtritt durch den Dichroskopnicol, dessen Schwingungsebene vor der Messung senkrecht zur Schwingungsebene des Analysators steht.
- $R$  = Resultierende Lichtintensität nach der Drehung des Analysators.
- $\theta$  = Drehwinkel des Analysators.

Analysator aus dieser Stellung gedreht, bis beide Felder des Dichroskops gleich hell sind, muss der Drehwinkel  $45^\circ$  betragen. Gewöhnlich wird er aber etwas grösser oder kleiner sein, weil das einfallende Licht im Spiegel des Mikroskopes zum Teil polarisiert wird. Der Drehwinkel würde genau  $45^\circ$  betragen, wenn das vom Spiegel reflektierte noch natürliches Licht wäre. Damit in unserem Fall der Drehwinkel des Analysators, wenn beide Dichroskopfelder gleich hell sind,  $45^\circ$  beträgt, müssen die senkrecht aufeinanderstehenden Schwingungsrichtungen der beiden Okularnicols mit der Schwingungsrichtung des vom Mikroskopspiegel polarisierten Lichtes  $45^\circ$  einschliessen. Diese Stellung erreicht man am besten durch Probieren, weil die Schwingungsrichtung des durch den Spiegel polarisierten Lichtes nicht genau bestimmbar ist. Es ist vorteilhaft, wenn nach erfolgter genauer Einstellung am Mikroskop gar nichts mehr geändert wird, bis die Messungen fertig durchgeführt sind. Das zu messende Objekt wird im hellen Feld an die Trennungslinie der beiden Gesichtsfelder geschoben, so dass die Anisotropiehaupttrichtung, deren Absorption man bestimmen will, parallel zur Trennungslinie liegt. Durch Drehung des Aufsatzanalysators wird die dunkle Gesichtshälfte heller und das Objekt im hellen Gesichtsfeld dunkler. Man dreht nun den Analysator so lange, bis das heller werdende Feld genau die gleiche Helligkeit aufweist wie das Objekt im hellen Gesichtsfeld.

Im folgenden sei die Formel, die uns erlaubt, aus dem Drehwinkel  $\theta$  des Analysators die Extinktion  $E$  zu berechnen, abgeleitet. Zur Erleichterung der Ableitung diene uns die Abb. 13.

Nach dem Malus'schen Gesetz gilt (Weigert, 1927)

$$\cos^2 \theta = \frac{R}{I} \quad \cos^2(90^\circ - \theta) = \frac{R}{I_0}$$

Diese beiden Beziehungen lassen sich zusammenfassen

$$I \cdot \cos^2 \theta = I_0 \cdot \sin^2 \theta$$

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \cotg^2 \theta.$$

Die Extinktion  $E$  ist definitionsgemäss (Zeiss, Anleitung zum Gebrauch des Pulfrich-Photometers)

$$E = \left( -\log \frac{I}{I_0} \right) = \log \frac{I_0}{I}.$$

Daraus folgt die einfache Beziehung der Extinktion  $E$  zum Drehwinkel  $\theta$

$$E = 2 \cdot \log \cotg \theta.$$

Der Drehwinkel  $\theta$  muss stets kleiner sein als  $45^\circ$ ; sonst wird der Logarithmus und damit auch die Extinktion negativ.

Mit dieser Methode können nun, indem man die Kongorotkriställchen einmal parallel und einmal senkrecht zur Trennungslinie stellt, die Extinktionen parallel  $E_{\parallel}$  und senkrecht  $E_{\perp}$  zur Kriställchenachse genau gemessen werden. Die Messungen erfolgten im monochromatischen Licht bei verschiedenen Wellenlängen. Jeder so erhaltene Wert ist das Mittel aus 40 Messungen. Die Resultate der Extinktionen sind zusammengefasst in der Tabelle 8.

Aus den Extinktionen  $E_{\parallel}$  und  $E_{\perp}$  können die Absorptionskoeffizienten  $x_{\parallel}$  und  $x_{\perp}$  berechnet werden. Zwischen  $E$  und  $x$  besteht die Beziehung

$$I = I_0 \cdot 10^{-E} = I_0 \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot x \cdot d}{\lambda}}$$

daraus folgt

$$x = \frac{E \cdot \lambda}{4 \cdot \pi \cdot d \cdot \log e}$$

Es bedeuten  $I_0$  die Intensität des verwendeten Lichtes,  $I$  die Intensität des aus dem Objekt austretenden Lichtes,  $d$  die Dicke des Objektes,  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichtes und  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen. Die Differenz ( $x_{\parallel} - x_{\perp}$ ) ist das direkte Mass für den Dichroismus. Die berechneten Werte für die Absorptionskoeffizienten  $x_{\parallel}$  und  $x_{\perp}$  und den Dichroismus ( $x_{\parallel} - x_{\perp}$ ) sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Diese Grössen sind Konstanten des Kongorotes. In der Abb. 14 können wir die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten und des Dichroismus von der Wellenlänge des Lichtes besonders gut verfolgen.

Tabelle 8.

$\lambda$ in m $\mu$	$E_{\parallel}$	$E_{\perp}$	$x_{\parallel}$	$x_{\perp}$	$(x_{\parallel} - x_{\perp})$
420	0,7880	0,6032	0,01213	0,00928	0,00285
455	0,8340	0,6666	0,01393	0,01112	0,00281
490	0,9090	0,7386	0,01633	0,01328	0,00305
525	0,9122	0,7158	0,01756	0,01378	0,00378
560	0,9620	0,7262	0,01973	0,01490	0,00483
595	0,9342	0,6826	0,02037	0,01490	0,00547
630	0,7698	0,1130	0,01778	0,00261	0,01517
665	0,4390	0,0440	0,01073	0,001073	0,00966
700	0,4328	0,0166	0,01111	0,000426	0,01068



Die graphische Darstellung zeigt, dass die Absorption parallel zur Kriställchenlängsachse  $x_{\parallel}$  für alle Wellenlängen des Lichtes grösser ist als diejenige senkrecht zur Achse  $x_{\perp}$ , folglich ist der Dichroismus immer positiv. Die Absorption  $x_{\parallel}$  im violetten Licht hat einen relativ hohen Wert, sie steigt fast linear an bis zu einem Maximum bei der Wellenlänge von ca. 580  $m\mu$ , von da sinkt die Kurve rasch auf ein Absorptionsminimum im roten Licht mit der Wellenlänge  $\lambda$  von 660–680  $m\mu$ .

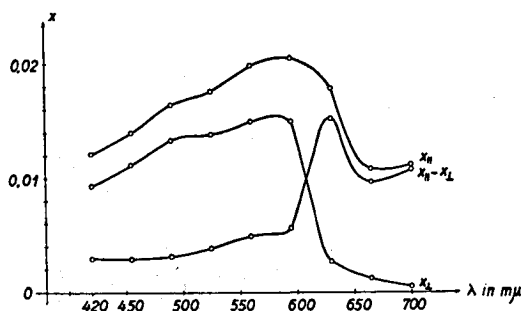


Abb. 14. Absorptionskoeffizienten parallel ( $x_{\parallel}$ ) und senkrecht ( $x_{\perp}$ ) zur Kriställchenlängsachse des Kongorotes und der Kongorotkriställchendichroismus ( $x_{\parallel} - x_{\perp}$ ) in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge  $\lambda$ .

Einen ganz ähnlichen Verlauf nimmt die Kurve für  $x_{\perp}$ . Gegen das rote Gebiet des Spektrums sinkt die Absorption senkrecht zur Achse  $x_{\perp}$  noch viel rascher ab als parallel dazu, sie fällt für  $x = 700 m\mu$  bis gegen null, d. h. Licht von dieser Wellenlänge wird von den Kriställchen fast vollständig hindurchgelassen. Die Messungen zeigen, dass die grösste Absorption im Gebiet der grünen Wellenlängen erfolgt.

Die Kurve, die den Verlauf des Dichroismus ( $x_{\parallel} - x_{\perp}$ ) beschreibt, zeigt, dass ( $x_{\parallel} - x_{\perp}$ ) für die Wellenlängen  $\lambda = 420 m\mu$  bis  $595 m\mu$  klein bleibt und nur sehr langsam ansteigt. Erst von  $\lambda = 595 m\mu$  erfolgt ein sehr starker Anstieg bis zu einem Dichroismusmaximum im roten Licht von der Wellenlänge  $\lambda = \text{ca. } 630 m\mu$ . Das Maximum kommt zustande, weil der Abfall des Absorptionskoeffizienten  $x_{\perp}$  gegen die grösseren Wellenlängen viel grösser ist als derjenige von  $x_{\parallel}$ . Im Licht noch grösserer Wellenlängen wird der Dichroismus wieder etwas kleiner.

Die Besprechung dieser Ergebnisse im Zusammenhang mit dem optischen Verhalten der gefärbten Zellulosefasern und Cellophanfolien folgt in einem späteren Kapitel.

## 5. Röntgenuntersuchungen am Kongorot.

a) Ziel der Röntgenuntersuchungen. Um die durch die Strömungsmethode erhaltenen Resultate zu prüfen und zu bestätigen, wurde der Farbstoff noch röntgenographisch untersucht. Die Strömungsuntersuchungen haben gezeigt, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass die Kongorotmoleküle mit ihrer Längsachse parallel zu derjenigen der Kolloidteilchen liegen.

Wenn die Kongorotmicelle in der Wasser-Glycerin-Lösung nur aus 12–15 Molekülen bestehen würden, wäre es immerhin möglich, dass bandartige Micelle entstehen könnten, in denen die Moleküle mit ihren Achsen senkrecht zur Micelllängsachse stehen würden, wie das die Abb. 11g zeigt. Wenn die Lösungen nun aus Teilchen bestehen würden, in denen die Moleküle quer liegen, müsste man aus dem positiven Vorzeichen der Doppelbrechung schliessen, dass die Richtung von  $n_{\gamma}$  der Kolloidteilchen senkrecht zur Richtung der Moleküllängsachse verlaufen sollte.

Zu diesen Röntgenuntersuchungen eignet sich das kristallisierte Kongorot von Ruggli besonders gut (Abb. 1). Es soll nun versucht werden, etwas auszusagen über die Anordnung und Orientierung der Moleküle im Kongorotkriställchen. Durch Kombination der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen mit denjenigen der optischen Untersuchungen am kristallisierten Kongorot kann bestimmt werden, ob die Moleküle mit ihren Achsen parallel oder senkrecht zur Richtung  $n_{\gamma}$  der Kriställchen liegen.

b) Untersuchungsmethode. Da das zu untersuchende Kongorot in äusserst kleinen Kriställchen vorliegt, schien es anfänglich nur möglich, Debye-Scherrer-Aufnahmen (Pulverdiagramme) machen zu können. Die Präparate zu diesen Aufnahmen wurden hergestellt, indem das Farbpulver mit sehr wenig Leim, der keine Röntgeninterferenzen liefert, zu einem dünnen Stäbchen von ca. 0,5 mm Durchmesser geformt wurde.

Später gelang es ausserdem, Präparate herzustellen, in denen die Kongorotkriställchen mit ihrer Längsachse gerichtet waren. Diese Präparate ergeben sogenannte Faserdiagramme (Polanyi, 1921). Sie wurden auf zwei verschiedene Arten gewonnen:

1. Durch Ausstreichen des Kongorotes auf einem Objektträger. Der für Röntgenaufnahmen genügend dicke Ausstrich wurde vom Objektträger losgelöst. Auf diese Weise wurden kurze, stäbchenförmige Präparate mit einer gewissen Orientierung der Kristallite erhalten.

2. Das kristallisierte Kongorot wurde unter dem Mikroskop nach Kristallbündelchen durchsucht, in denen die fadenförmigen Kriställchen mit ihren Längsachsen parallel gerichtet sind. Diese Präparate haben gegenüber den Ausstrichpräparaten den grossen Vorteil, dass sie viel schärfere Interferenzen liefern, aber den Nachteil, dass die Präparate sehr klein, nur ungefähr 1,5–2 mm lang und höchstens 0,2–0,3 mm dick sind. Aus diesem Grund ist es sehr schwer, geeignete regelmässige Diagramme zu erhalten.

Auf Grund der Faserdiagramme ist es möglich, etwas über die Anordnung der Kongorotmoleküle auszusagen.

Ein Teil der Diagramme wurde in einer Flachfilmkamera, ein Teil in einer Zylinderkamera aufgenommen. Die zur Hauptsache verwendete  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung von der Wellenlänge  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  wurde durch Filterung mit einer Ni-Folie erhalten. Die Zylinderkameraaufnahmen mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung wurden in einer Kamera mit 57,3 mm Durchmesser angefertigt. Um die Interferenzen von Netzebenen mit grösseren Abständen gut

vermessen zu können, wurde in einer Zylinderkamera von 114,6 mm Durchmesser gleichfalls eine Aufnahme mit Fe  $K_{\alpha}$ -Strahlung gemacht, die eine Wellenlänge von  $\lambda = 1,93 \text{ \AA}$  besitzt. Da die Fe-Strahlung nicht gefiltert wurde, war noch die Fe  $K_{\beta}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von  $1,75 \text{ \AA}$  vorhanden. Jede Netzebenen-schar erzeugte deshalb zwei Interferenzen. Bei der Ausmessung musste auf diese Doppelinterferenzen geachtet werden. Die Intensität der Linien, die von der Fe  $K_{\beta}$ -Strahlung herrührt, ist kleiner als diejenige der  $K_{\alpha}$ -Linie. Diejenigen, die von der  $K_{\beta}$ -Strahlung des Eisens herrühren, wurden eliminiert. Man findet sie, indem man Interferenzpaare sucht, für die das Verhältnis der Sinuswerte des Beugungswinkels entsprechend dem Verhältnis von  $\lambda_{\alpha} : \lambda_{\beta}$  gleich 1,1 ist, oder indem man die Werte für die Netzebenenabstände mit denjenigen vergleicht, welche die Aufnahmen mit gefilterter Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung ergeben haben. Da die Aufnahmen allgemein wenig belichtet wurden, sind die Interferenzen etwas schwach ausgefallen, was eine gute Reproduktion erschwert. Sie haben aber den Vorteil, dass alle Interferenzen deutlich voneinander getrennt sind und daher gut und genau ausgemessen werden können.

c) *Auswertung der Röntgendiagramme.* Die vollständige Aufklärung einer Kristallstruktur gelingt bei niedrig symmetrischen Stoffen nur, wenn genügend grosse Kristalle vorliegen, so dass die Möglichkeit einer Anwendung der Einkristallverfahren, vor allem der Drehkristall- und der Goniometermethoden, besteht. Kenntnis des Kristallsystems und darüber hinaus womöglich der Kristallklasse sind weiterhin, wenn auch nicht unerlässliche Voraussetzungen, so doch grosse Erleichterungen für eine Strukturanalyse. Im Falle des Kongorots ist *keine* dieser Bedingungen erfüllt: Der zur Verfügung stehende Farbstoff ist wohl kristallisiert, indessen sind die einzelnen Kriställchen so klein, dass eine Anfertigung von Einkristalldiagrammen nicht in Frage kommt; als einzig mögliche röntgenographische Methode somit das Pulver-Verfahren übrig bleibt. Aber auch über die Symmetrieverhältnisse des Kongorots ist nichts Eindeutiges bekannt.

Röntgenaufnahmen von Kongorot wurden bereits von Hess und Gramberg (1941) hergestellt. Taylor (1935) untersuchte auf röntgenographischem Wege das Methylenblau und Ostwald und Walter (1936) das dem Kongorot nahe verwandte Benzopurpurin. Taylor gelang es, die Kristallstruktur des Methylenblaus aufzuklären, während Hess und Gramberg vom Kongorot und Ostwald und Walter vom mikrokristallinen Benzopurpurin nur Debye-Scherrer-Aufnahmen erhalten konnten, die bei niedriger Symmetrie zur Bestimmung der Lage der Moleküle im Kristall nicht ausreichen.

Bei unsern Untersuchungen konnten dagegen, wie schon erwähnt, Aufnahmen von Pulverpräparaten, Austrichpräparaten und Kristallbündelchen gewonnen werden; die Diagramme bestehen aus relativ wenig Interferenzen, die deutlich ausgeprägt sind.

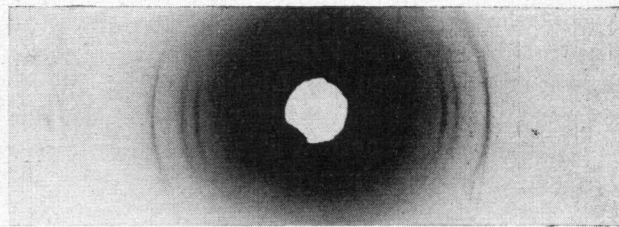


Abb. 15. Sicheldiagramm von Kongorot. Zylinderkammerdurchmesser: 114,6 mm. Fe  $K_{\alpha} + K_{\beta}$ -Strahlung. Die 6 deutlich sichtbaren Sichelpaare rühren von der Fe  $K_{\alpha}$ -Strahlung her.

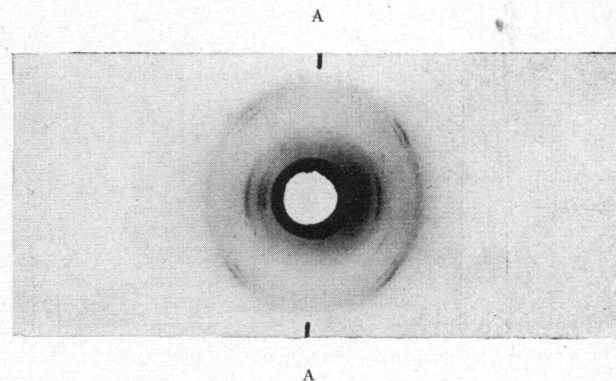


Abb. 16. Faserdiagramm von Kongorot. Kameradurchmesser: 57,3 mm. Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung. A—A Richtung der Kriställchenachsen.

Wie die Aufnahmen zeigen, ist das Kongorot tatsächlich kristallin, es sind im Kongorotkristall die Moleküle zu einem Gitter geordnet vereinigt.

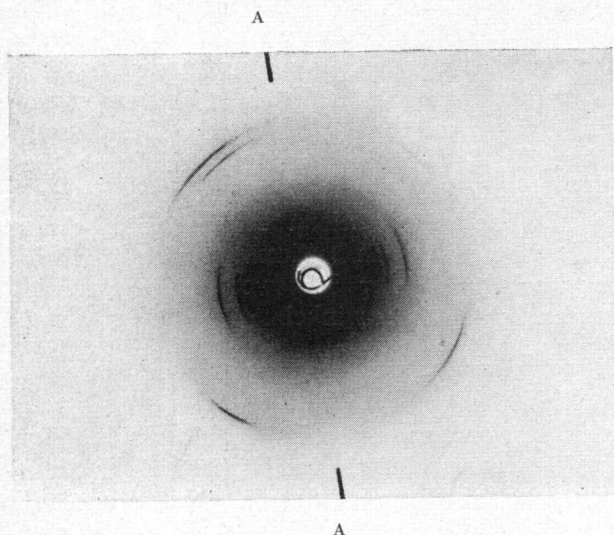
Die in sich abgesättigten Moleküle werden dabei durch van der Waalssche Nebervalenzkräfte zusammengehalten, welche wesentlich schwächer als die Hauptvalenzkräfte im Molekül selbst sind. Daher bestehen zwischen den einzelnen Molekülen grössere Abstände, nämlich solche von  $3,0\text{--}4,5 \text{ \AA}$ , als zwischen den einzelnen Atomen, die ein Molekül aufbauen. Demzufolge werden die Molekül-gitter auch als Nebervalenzgitter bezeichnet. Viele organische kristalline Stoffe bilden solche Gitter.

Die Zylinderkameraaufnahme von einem Austrichpräparat zeigt im Gegensatz zu den Pulveraufnahmen keine scharfen Interferenzen, sondern nur eine diffuse Schwärzung, in der sich zwei ganz verwaschene Ringe schwach abheben. Diese Schwärzung des Filmes rührt daher, dass die sehr weichen Kriställchen durch das mechanische Richten stark gestört und zerkleinert werden. Diese stark gestörten, kleinen Gitterbereiche vermögen nicht mehr gut ausgebildete, scharfe Interferenzen zu liefern. Die Schwärzungsintensität ist aber rund um den Primärstrahl herum nicht gleichmässig, sondern der Äquator des Films zeigt ein Intensitätsmaximum. Durch das Ausstreichen ist also eine Orientierung der Kriställchen in der Strichrichtung erfolgt.

Die Röntgenaufnahmen von Kristallbündelchen, in denen die fädigen Kriställchen mit mehr oder weniger grosser Streuung parallel zur Bündel-längsachse liegen, ergeben deutliche Faserdiagramme. Die Abb. 15, 16, 17 und 18 stellen solche



Diagramme dar. Die Aufnahme in *Abb. 15* wurde mit Fe  $K_{\alpha}+K_{\beta}$ -Strahlung gewonnen. Die Interferenzen bilden zwar keine Ringe, aber doch ziemlich lange Sichel. Es liegt also kein ideales Faserdiagramm vor, denn in einem solchen wären die Interferenzen punktförmig ausgebildet. In den verwendeten Präparaten kann daher keine vollständige Parallellagerung der Kristallite vorliegen.



**Abb. 17.** Faserdiagramm von Kongorot. Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Flachfilmaufnahme, Abstand Präparat—Film 36 mm. A—A Richtung der Kriställchenachsen.

Die andern Aufnahmen wurden mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung gewonnen. Die *Abb. 16* zeigt eine Zylinderkameraaufnahme mit drei deutlichen Aequatorinterferenzen. Die innerste Interferenz der *Abb. 15* ist hier nicht sichtbar, weil sie innerhalb des Primärflecks liegt. Das Diagramm weist auch ausserhalb des Aequators noch 4 starke Doppelinterferenzen auf, die auf derselben Schichtlinie liegen. Auf der einen Seite des Aequators sind sie unsymmetrisch. Diese Unregelmässigkeit im Diagramm kommt daher, dass das durchstrahlte Präparat eine nicht ganz gleichmässige Orientierung aufweist und in der Kamera nicht vollkommen zentriert war. Neben diesem Schichtlinienpaar höherer Ordnung sind zwischen diesem und dem Aequator noch 4 weitere sehr schwache Interferenzpunkte einer andern Schichtlinie vorhanden, die aber in der Reproduktion nicht sichtbar sind; diese Aufnahme weist also neben dem Aequator noch zwei Schichtlinien auf.

*Abb. 17* zeigt eine Flachfilmaufnahme vom Kongorot bei einem Abstand Präparat—Film von 36 mm. Auch hier sind die Aequatorinterferenzen wieder deutlich zu erkennen. Bei diesem Diagramm sind ebenfalls unzweifelhaft Interferenzen beider Schichtlinien vorhanden. Die Interferenzen der höheren Schichtlinie sind allerdings unsymmetrisch, indem sie in einem Quadranten infolge mangelhafter Zentrierung des Präparates nur sehr schwach sind. Sehr deutlich und gut ausmessbar ist hier ein Interferenzpaar der inneren Schichtlinie. Ein Vergleich der Interferenzen der be-

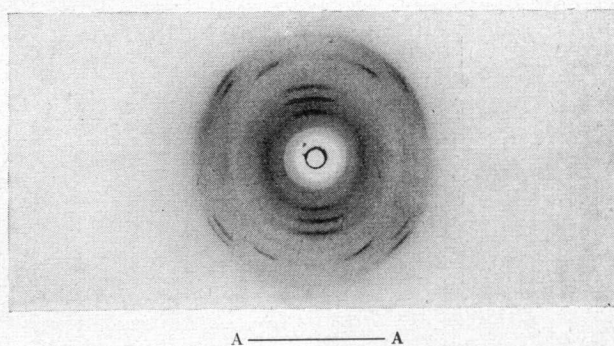
schriebenen Aufnahmen zeigt, dass es sich um identische Diagramme handelt.

In der *Abb. 16* sind die Interferenzen der inneren Schichtlinie der *Abb. 17* nicht vorhanden; wohl deshalb, weil die Bündel aus relativ wenig Kriställchen bestehen, die senkrecht zur Längsachse unvollständig streuen. Es herrscht sozusagen eine Orientierung höherer Ordnung. Je nach der Durchstrahlungsrichtung erzeugen daher bestimmte Netzebenenscharen Interferenzen oder nicht.

Das Präparat der Aufnahme von *Abb. 18* war in der Zylinderkamera senkrecht zur Ebene, die durch die Kameraachse und die Primärstrahlrichtung gebildet wird, orientiert. Aus diesem Grund sind alle Interferenzen um  $90^{\circ}$  um die Primärstrahlrichtung verdreht. Die Aequatorinterferenzen sind gut ausgebildet. Sie sind aber nicht identisch mit denjenigen der Faserdiagramme in den *Abb. 15, 16* und *17*. Auch hier sind ausserhalb des Aequators noch weitere Interferenzpunkte vorhanden, die zwei Paare von Schichtlinien bilden.

Wie die Faserdiagramme zeigen, ist es gelungen, die fädigen Kriställchen weitgehend zu richten. Aus diesen Bildern ist es möglich, Aufschlüsse über die Lage der Moleküle in bezug auf die Längsachsen der Kriställchen zu erhalten. Allerdings kann die Auswertung der Diagramme im vorliegenden Fall nicht nach den üblichen Regeln durch Indizierung ausgeführt werden, weil die Zahl der Interferenzen hierzu nicht ausreicht und auch aus andern Bestimmungen die Abmessungen des Elementarkörpers des Kongorotes nicht bekannt sind.

Die Lösung dieser Frage wird dadurch erleichtert, dass die Dimensionen und die räumliche Gestalt des Kongorotmoleküls sich abschätzen lassen. In *Abb. 19* ist das Raumbild des Kongorotmoleküls nach *Gibby* und *Addison* (1936) (siehe auch *Valkó*, 1937) wiedergegeben. Alle Atome der Kohlenstoffringe liegen in einer Ebene. Das Molekül besitzt eine flache, fast ebene Form; man kann es folglich als Plättchen betrachten. Die grösste Länge des Moleküls beträgt 24 Å, sie ist also gleich wie beim Benzopurpurinmolekül (*Valkó*, 1937). Die Länge, direkt in der Achse des Benzidinkernes gemessen, beträgt zirka 21 Å. Die Breite schwankt



**Abb. 18.** Faserdiagramm von Kongorot. Kameradurchmesser 57,3 mm. Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung. A—A Richtung der Kriställchenachsen.

zwischen 4,5 und 8,5 Å. Die Dicke des Plättchens beträgt 1,55 Å (Durchmesser des Kohlenstoffatoms) bis zirka 3 Å (Durchmesser der SO<sub>3</sub>Na-Gruppe).

Die Röntgenaufnahmen zeigen, dass das Kongorot zwei verschiedene Diagramme liefert. Die Glanzwinkel  $\vartheta$  und die Netzebenenabstände  $d$  sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Interferenz	Intensität	$\vartheta_{\text{Cu } K\alpha}$	$d$ in Å
$A_1$	schw.	4°09'	10,62
$A_2$	m. st.	6°07'	7,23
$A_3$	schw.	6°44'	6,56
$A_4$	m. st.	8°15'	5,36
$I_0$	m. st.	5°35'	7,91
$I_1$	ä. schw.	9°24'	4,71
$II_1$	s. schw.	12°31'	3,55
$II_2$	schw.	13°10'	3,38

Die Tabelle 9 zeigt die Messergebnisse der Aufnahmen von den Abb. 15, 16 und 17 und die Tabelle 10 jene von Abb. 18. Die Glanzwinkel  $\vartheta$  für die Fe-Strahlung (Abb. 15) wurden umgerechnet auf die Cu  $K_\alpha$ -Strahlung.

Die Bezeichnungen für die Intensitäten der einzelnen Interferenzen bedeuten: ä. schw. = äusserst schwach, s. schw. = sehr schwach, schw. = schwach, m. st. = mittelstark und st. = stark.  $A_{1,2,3,\dots}$  sind Aequatorinterferenzen,  $I_{0,1,\dots}$  Interferenzen der ersten sichtbaren Schichtlinie und  $II_{1,2,3,\dots}$  solche der zweiten sichtbaren Schichtlinie.

Die wenigen Aequatorinterferenzen sind die Spuren von Netzebenen, deren Netzebenen parallel zum Kristallbündel und damit auch parallel zur Kriställchenlängsachse liegen. Bei einem Vergleich der Netzebenenabstände  $d$  mit den Moleküldimensionen fällt sofort auf, dass die Netzebenenabstände ähnliche Grössen besitzen wie die Moleküldimensionen senkrecht zur Längsachse des Moleküls. Die verhältnismässig grossen Intensitäten der Interferenzen zeigen an, dass die sie erzeugenden Netzebenen von allen am dichtesten belegt sind. Man kann sich das am besten so vorstellen, indem man annimmt, dass alle Moleküle mit ihren Längsachsen parallel zur Kriställchenlängsachse orientiert sind.

Tabelle 10.

Interferenz	Intensität	$\vartheta_{\text{Cu } K\alpha}$	$d$ in Å
$A_1$	st.	5°25'	8,16
$A_2$	m. st.	6°52'	6,43
$A_3$	st.	8°03'	5,50
$A_4$	s. schw.	9°49'	4,52
$A_5$	s. schw.	14°04'	3,17
$I_1$	schw.	11°18'	3,93
$II_1$	schw.	12°24'	3,58
$II_2$	st.	13°09'	3,38

Die Unterschiede der beiden Diagramme, die das Kongorot liefert, sind in den Tabellen 9 und 10 sehr deutlich. Besonders stark sind sie in den Aequatorinterferenzen. Diese zeigen, dass die Abstände der Netzebenen, welche die Aequatorinterferenzen erzeugen, stark verschieden sind. Auf Grund dieser beiden verschiedenen Diagramme darf angenommen werden, dass das Kongorot wohl in zwei verschiedenen Modifikationen kristallisiert. Ueber deren Entstehungsbedingungen kann nichts ausgesagt werden.

Aus den Schichtlinienabständen  $e_n$  kann nun die Identitätsperiode  $I$  in Richtung der Kriställchenachse, die als  $b$ -Achse bezeichnet werden soll, mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung, berechnet werden. Da die Schichtliniennummern nicht bekannt sind, müssen sie noch bestimmt werden. Die Reihe der Verhältnisse der Sinuswerte aufeinanderfolgender Schichtlinienwinkel

$$\sin \mu_1 : \sin \mu_2 : \sin \mu_3 : \dots = 1 : 2 : 3 : \dots$$

ist lückenlos.

Die Nummern  $n$  der Linien können bestimmt werden, indem einfach das Verhältnis der Sinuswerte der Schichtlinienwinkel  $\mu$  gebildet wird. Die Verhältniszahlen entsprechen den Schichtliniennummern  $n$ . Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

	$e_n$	$\mu_n$	$\sin \mu_n$	$\frac{\sin \mu_a}{\sin \mu_b}$	$n$	$I$
a	5,58	11°02'	0,1914	0,596	3	24,10 Å
b	9,7	18°44'	0,3212	= ca. 3/5	5	23,96 Å
						Mittel 24,03 Å

Bemerkenswert ist, dass die Identitätsperiode  $I$  für beide Modifikationen gleich gross ist. Der Vergleich der Identitätsperiode mit der Länge des Kongorotmoleküls ist sehr auffällig. Die Länge des Moleküls in der Richtung der  $b$ -Achse (Abb. 19) beträgt zirka 21 Å, die Identitätsperiode 24,03 Å. Wenn man zur Moleküllänge von 21 Å noch den im Kristallgitter zu erwartenden Zwischenmolekularabstand von zirka 3 Å hinzurechnet, kommt man auch auf 24 Å, was der Identitätsperiode entspricht. Diese Uebereinstimmung der Moleküllänge mit der Identitätsperiode ist eine weitere Tatsache, die dafür spricht, dass die Kongorotmoleküle mit ihren Längsachsen parallel zu der Längsachse der Kriställchen liegen.

In der Abb. 19 wird versucht, diese Verhältnisse schematisch darzustellen. Die Richtung der Kriställchenlängsachse entspricht der eingezeichneten Richtung für die  $b$ -Achse. Da die Identitätsperiode dem Abstand identischer Gitterpunkte entspricht, müssen alle Moleküle in der Richtung der  $b$ -Achse Reihen bilden und in den Reihen selbst alle parallel gleich orientiert sein. Da die Kriställchen im Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschen, sind die Moleküle in

nebeneinander liegenden Reihen wahrscheinlich nicht in gleicher Lage, sondern gegeneinander um  $180^\circ$  um die Längsachse verdreht.

Kennt man die Dichte  $\rho$  und das Molekulargewicht  $f$  des Stoffes, so kann nach der Formel

$$z = \frac{0,606 \cdot 10^{24} \cdot \rho \cdot v}{f}$$

das Volumen  $v$ , das  $z$  Moleküle einnehmen, berechnet werden ( $0,606 \cdot 10^{24}$  = Loschmidtsche Zahl). Das Molekulargewicht des Kongorots beträgt 696. Die Dichte wurde bestimmt durch Eintauchen von Kongorotkriställchen in Flüssigkeiten verschiedener Dichten, die den Farbstoff nicht lösen. In einer Flüssigkeit mit gleicher Dichte, wie sie das Kongorot besitzt, müssen die Kriställchen schweben. Die Dichte  $\rho$  wurde in  $\alpha$ -Bromnaphthalin so zu 1,48–1,50 bestimmt.

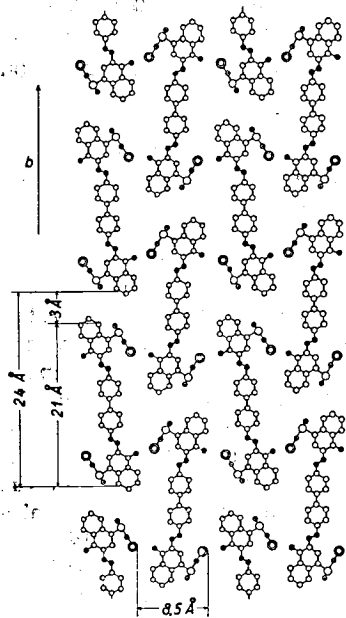


Abb. 19. Schema der Kristallgitterstruktur des Kongorotes.  $b$ -Achse in der Richtung der Kriställchenlängsachse.

Die Berechnung des Raumes, den ein Molekül einnimmt, ergibt  $768 \text{ \AA}^3$ . Es wird nun angenommen, dass dieser Raum die Form eines stehenden Quaders habe. Die Höhe des Quaders beträgt gemäss der Identitätsperiode in der Richtung der  $b$ -Achse  $24 \text{ \AA}$ . Daraus folgt, dass die Grundfläche  $32 \text{ \AA}^2$  betragen muss. Entsprechend den Dimensionen des Moleküls senkrecht zur  $b$ -Achse betragen die Seiten dieser Grundfläche ungefähr  $8,5 \text{ \AA}$  und  $3,8 \text{ \AA}$ . Ein Vergleich dieser Grössen mit den Moleküldimensionen, die senkrecht zur Längsachse  $4,5\text{--}8,5 \text{ \AA}$  und  $1,55$  bis zirka  $3 \text{ \AA}$  betragen, zeigt, dass die Moleküle im Kristallgitter relativ dicht gepackt sein müssen. Das ist am besten möglich, wenn die Ebenen, in denen die Kohlenstoffringe sich befinden und die Moleküle selbst mit ihren Längsachsen parallel zueinander liegen. Die intermolekularen Abstände von zirka  $3 \text{ \AA}$  sind nur möglich, wenn die Moleküle benachbarter Reihen in der Richtung der Längsachse gegen-

einander verschoben sind, so dass schmalere Stellen des einen Moleküls neben breiteren des benachbarten in der nächsten Längsreihe zu liegen kommen.

Die eingezeichnete  $b$ -Achse der Abb. 19 entspricht der Längsachse der Farbstoffkriställchen. Die Molekülreihen in der Richtung der  $b$ -Achse besitzen eine Identitätsperiode von  $24 \text{ \AA}$ . Der Reihenabstand beträgt nach unseren Berechnungen ungefähr  $8,5 \text{ \AA}$ . Die Moleküle von nebeneinander liegenden Reihen sind um  $180^\circ$  um ihre Längsachse gedreht und um die halbe Identitätsperiode parallel zur  $b$ -Achse verschoben, wie es zwischen den Moleküllängsachsen verlaufenden zweizähligen Schraubenachsen entspricht. Eine solche Gruppierung, bei organischen Stoffen häufig anzutreffen, wie es die Bevorzugung der Raumgruppen mit Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen durch organische Kristallstrukturen beweist, gestattet eine möglichst dichte Verpackung der Moleküle. Zugleich erreicht diese Verschiebung und Verdrehung eine sehr einleuchtende gegenseitige Lagerung der Moleküle, indem die  $\text{NH}_2$ -Gruppen überall an den  $\text{SO}_3\text{Na}$ -Gruppen liegen und die intermolekularen Abstände gut ausgeglichen sind. Das dreidimensionale Kristallgitter muss man sich aus vielen solchen aufeinanderliegenden Molekülschichten aufgebaut denken. Der Abstand dieser Lagen beträgt nach unsern Annahmen zirka  $3,8 \text{ \AA}$ . Dabei sind aber auch diese Schichten wahrscheinlich gegeneinander verschoben, und zwar so, dass die einzelnen Moleküle günstige gegenseitige Lagen einnehmen.

Ein Vergleich der Molekülorientierung in bezug auf die Kristall-Längsachse mit andern untersuchten Stoffen mit länglichen Molekülen zeigt, dass die Anordnung der Bausteine nicht immer so ist, wie sie hier für das Kongorot vermutet wird. Bei organischen hochpolymeren Stoffen allerdings, wie z. B. Cellulose, Chitin, Faserproteinen und Kautschuk, ist es ohne Ausnahme so, dass die kettenförmigen Atomverbände mit ihren Längsachsen parallel zu den Längsachsen der kristallinen Bereiche verlaufen. Dasselbe gilt auch für anorganische, kettenförmige, «hochpolymere» Stoffe, wie Fadenschwefel oder Polyphosphornitrilchlorid (Meyer und Mark, 1940, Bd. I, S. 47), sodann bei manchen Silikaten. Bei Paraffinen mittlerer Länge liegen die Kettenmoleküle nach Hengstenberg ebenfalls parallel zur Faserachse. Anders ist es nun bei den kristallisierten Na-Salzen von höheren Fettsäuren. Diese wurden von Thiessen und Spychalski (1931) und von Thiessen und Stauff (1936) röntgenometrisch untersucht. Die  $10\text{--}20 \text{ \AA}$  langen Moleküle sind hier immer senkrecht zur Längsachse der Kristalle orientiert. Die dem Kongorot verwandten Farbstoffe, wie Benzopurpurin, Bordo extra, Chicagoblau usw. sind in dieser Hinsicht noch nicht untersucht worden. Hingegen hat Taylor (1935), wie schon erwähnt, die verschiedenen Modifikationen, wie das Chlorid, das Bromid und das Jodid des Methylenblaus, eingehend untersucht. Diese kristallisieren alle als längliche Plättchen. Wie Taylor zeigt, sind innerhalb der verschiedenen Modifikationen verschiedene Anordnungen möglich. In keinem Fall liegen die Moleküle mit ihrer Längsachse aber längs in den

Kristallnadeln, sondern immer quer. Die Molekülebene steht immer senkrecht zur Plättchenebene; beim Chlorid steht sogar die Molekül-Längsachse senkrecht auf dieser Ebene, während sie beim Bromid parallel dazu liegt.

Diese Beispiele zeigen, dass stäbchenförmige Moleküle mit ihrer Achse nicht unbedingt parallel zur Längsachse der Kriställchen liegen müssen, sondern dass sie auch beliebige andere Lagen einnehmen können. Ausgenommen sind natürlich hochpolymere Stoffe, welchen an sich unbegrenzte, kettenförmige Atomverbände (eindimensionale, kristalline Atomkonfigurationen) (Niggli, 1942) eigen sind.

d) *Aufbau und optische Eigenschaften der Kongorotmicelle und des Kongorotmoleküls.* Die Strömungsdoppelbrechungs-Untersuchungen an Kongorotlösungen wie auch die optischen und röntgenometrischen Untersuchungen an Kriställchen haben zum gleichen Ergebnis geführt. Mit Hilfe der Strömungsmethode konnten in verschiedenen Lösungen stäbchenförmige Kolloidteilchen verschiedener Grösse festgestellt werden, in welchen die Moleküle so gelagert sind, dass ihre Längsachsen parallel zur Stäbchenlängsachse orientiert sind. Alle diese Micelle weisen auf Grund der Messungen im Strömungsapparat in bezug auf ihre Längsachse positive Doppelbrechung auf, d. h. der grösste Brechungsindex  $n'$  liegt parallel zur Längsachse.

An den fadenförmigen Kriställchen wurden der Dichroismus und die Doppelbrechung gemessen. Der Dichroismus ist für alle Lichtwellenlängen relativ zur Faserachse positiv. Die Doppelbrechung wurde nur für rotes Licht von der Wellenlänge  $\lambda = 656 \text{ m}\mu$  gemessen, sie ist sehr gross und ebenfalls positiv. Die röntgenometrischen Untersuchungen zeigen, dass die Moleküle parallel zur Kriställchenlängsachse liegen.

Bei den stäbchenförmigen Kolloidteilchen wie auch bei den langgestreckten Kriställchen sind bei positiver Doppelbrechung in bezug auf die Längsachse die Moleküle parallel zu derselben gelagert.

Diese gerichtete Ordnung der Moleküle lässt vermuten, dass die starke Anisotropie des Kongorotes ihre Ursache in einer Anisotropie des einzelnen Moleküls hat. Es ist aber nicht möglich, dem Molekül eine Doppelbrechung zuzuweisen, die auf nach Richtungen verschiedenen Brechungsexponenten beruht. Die Anisotropie wird in diesem Fall durch die nach Richtungen verschiedenen Polarisierbarkeiten angegeben, die durch verschiedene Verschiebungen der Ladungshüllen zustande kommen (Meyer und Mark, 1940). Die Lorentz-Lorenzsche Gleichung gibt einen Zusammenhang zwischen den Brechungsexponenten eines Stoffes und den nach Richtungen verschiedenen Polarisierbarkeiten (Snellman und Björnsthål, 1941). Sie lautet:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot N \cdot \alpha = R.$$

Es bedeuten:

- $n$  = Brechungsexponent des Stoffes,
- $\alpha$  = Polarisierbarkeit,
- $M$  = Molekulargewicht,
- $\rho$  = Dichte der Substanz,
- $N$  = Zahl der Moleküle pro Mol (Loschmidtsche Zahl),
- $R$  = Molekularrefraktion.

Nach dieser Gleichung steigt und fällt die Polarisierbarkeit und damit auch die Molekularrefraktion  $R$  mit dem Brechungsexponenten  $n$ . Die Anisotropie der Moleküle kann angegeben werden durch die verschiedenen Polarisierbarkeiten oder Molekularrefraktionen verschiedener Richtung.

Das Kongorotmolekül ist zufolge der nach Richtungen verschiedenen Polarisierbarkeiten anisotrop. Entsprechend dem grösseren Brechungsindex, der in den Micellen und in den Kriställchen parallel zur Längsachse liegt, besitzt das Molekül in der Längsrichtung eine grössere Polarisierbarkeit als quer dazu.

## B. Optische und röntgenometrische Untersuchungen an gefärbten Fasern und Cellophanfolien.

### 1. Material.

Die Einlagerung des Kongorotes in Zellulose kann jetzt, nachdem dessen optischer Charakter bestimmt worden ist, untersucht werden. Dazu wurden drei verschiedene Systeme von Zellulose verwendet, nämlich: Ramiefasern, Viskosefasern und Cellophanfolien.

Die zellulosische Faser besitzt eine Lockerstruktur (Frey-Wyssling, 1940 und 1943), d. h. sie besteht aus wenigstens zwei Systemen (Abb. 30): Der zum grössten Teil kristallinen Zellulose und dem Hohlraumsystem (Frey-Wyssling, 1937; Wuhrmann, 1938). Die Zellulose kristallisiert in geordneten Gitterbereichen von 60 Å Durchmesser, den Micellen, die parallel zueinander liegen und untereinander durch nicht geordnete Bereiche zusammenhängen. Die Micelle treten zu Mikrofibrillen von ungefähr 300—700 Å Durchmesser zusammen, die wieder untereinander zusammenhängen können. Aus diesen submikroskopischen Fibrillen baut sich die Zellwand auf. Die kristalline Phase bildet ein zusammenhängendes System, welches als Micellargerüst oder Micellartextur bezeichnet wird.

Wichtiger als die kristalline Phase ist für unsere Untersuchungen das Hohlraumsystem, das die gesamte Faserwand durchdringt. Wie Frey-Wyssling (1937) gezeigt hat, besteht es aus zwei verschiedenen Raumsystemen, die sich in der Lokalisierung und in der Grösse unterscheiden. In den Mikrofibrillen sind die einzelnen Micelle durch auskeilende längsverlaufende Intermicellarräume von der Grössenordnung 10 Å voneinander getrennt. Neben diesen Spalträumen sind noch grössere Hohlräume vorhanden, die zwischen den submikroskopischen Fibrillen liegen. Es sind die submikroskopischen Kapillaren, die Durchmesser von zirka 100 Å aufweisen. Alle Hohlräume zusammen machen zirka 20 Volumprozent der trockenen Faser aus. Die Intermicellarräume wie auch die kapillaren Hohlräume bilden unter sich ein zusammenhängendes System und gehen wahrscheinlich kontinuierlich ineinander über. Es liegt also eine heterokapillare Lockerstruktur vor.

Die Ramiefasern eignen sich besonders gut zu diesen Untersuchungen, weil die sie aufbauenden Micelle und Mikrofibrillen und damit auch alle ihre intermicellaren und kapillaren Hohlräume untereinander und auch in bezug auf die Faserachse streng parallel gerichtet sind. Sie besitzen also eine ideale Fasertextur. Infolge dieser Ordnung werden die Kongorotteilchen gerichtet eingelagert und müssen daher parallel zueinander liegen.

Die Viskosefasern bestehen aus merzerisierter Zellulose; diese unterscheidet sich von der nativen durch ein anderes Kristallgitter. Im submikroskopischen Aufbau unterscheiden sie sich von den Ramiefasern durch die Anordnung der Micelle. Die Micellartextur zeichnet sich durch eine ziemlich starke Streuung aus. Die Micellorientierung parallel zur Faserrichtung herrscht aber vor. Die Viskosefaser besitzt auch kapillare Räume. Ihr Hohlraumssystem unterscheidet sich nur graduell, nicht aber prinzipiell von dem der Ramiefasern.

Der Feinbau des Cellophans kann folgendermassen charakterisiert werden: Der grössere Brechungsindex liegt parallel zur Bearbeitungsrichtung. Die Hydratzellulosemicelle sind folglich nicht vollständig regellos gelagert, sondern sie weisen eine bevorzugte Orientierungsrichtung auf, die parallel zur Bearbeitungsrichtung verläuft. Frey-Wyssling (1943) hat an einem Beispiel einen Streuwinkel von  $71,5^\circ$  berechnet; diese Grösse kommt allerdings nur einer Pauschalbeschreibung der optischen Eigenschaften des Cellophans gleich, da die Oberflächenschichten vom allgemeinen Bauplan der Folie abweichen und das Blattinnere deutlich optisch zweiachsig ist.

## 2. Färbemethode.

Die zellulosefasernen Fasern und Folien wurden in Lösungen des gereinigten Kongorotes gefärbt. Zur Verwendung kamen nur wässrige Lösungen. Die Ramiefasern und die Cellophanfolien gelangten in einer 0,5-prozentigen Lösung zur Färbung, welcher noch 0,25% NaCl zugesetzt wurde. Die Viskosefasern wurden in einprozentigen Kongorotlösungen gefärbt, welche z. T. kein und z. T. 0,4% und 1% NaCl enthielten. Die Färbung erfolgte immer bei Zimmertemperatur.

Um den zeitlichen Ablauf der Farbstoffaufnahme zu untersuchen, wurden verschiedene Färbezeiten von vier Stunden bis 92 Tage angewendet. Nach beendeter Färbung wurden die gefärbten Fasern und Folien in Brunnenwasser vom oberflächlich anhaftenden Kongorot befreit und dann zum Trocknen aufgehängt (Hess und Gramberg, 1941).

Die folgenden Untersuchungen beruhen darauf, dass die Unterschiede im optischen Verhalten der ungefärbten und der verschieden lang gefärbten Objekte bestimmt werden. Da die optischen Eigenschaften des reinen Farbstoffes bekannt sind, ist es auf Grund dieser Unterschiede möglich, sich ein Bild über die Art der Farbstoffeinlagerung in die Fasern und Cellophanfolien zu machen.

## 3. Die Doppelbrechung der ungefärbten und gefärbten Zellulose.

a) Messmethode. Die Messmethode war im Prinzip die gleiche, die bei den Doppelbrechungsmessungen der Kongorotkriställchen angewendet wurde. Mit dem Kompensator von Berek wurden die Gangunterschiede bestimmt. Bei den Ramiefasern, die relativ grosse Gangunterschiede zeigen, war der Messbereich des Kompensators vielfach zu klein. Um die Fasern trotz-

dem messen zu können, wurden Gipsplättchen Rot I, II. und III. Ordnung zu Hilfe gezogen. Zuerst wurden die Gangunterschiede der Gipsplättchen für die verwendeten Lichtwellenlängen genau bestimmt. Je nach der Grösse des Gangunterschiedes der zu messenden Faser wurde das geeignete Plättchen in den Strahlengang des Mikroskopes über dem Polarisorator in Subtraktionsstellung zur Faser eingeschaltet. Dadurch wurde ein Teil des Gangunterschiedes entsprechend dem eingeschalteten Plättchen eliminiert. Mit dem Kompensator von Berek wurde dann noch der Restgangunterschied gemessen, und der wahre Gangunterschied durch Addition gefunden (Frey-Wyssling und Speich, 1942).

Zu den Dickenmessungen der Fasern diente ein Messokular. Da die Ramiefasern ein Lumen besitzen, musste der Durchmesser des Lumens von dem der ganzen Faser subtrahiert werden. Es wurden nur Ramiefasern gemessen, deren Lumen sichtbar begrenzt und daher gut messbar war. Der Gangunterschied wurde immer in der Mitte der Faser bestimmt. Die Messungen der Viskosefasern zeigten insofern einige Schwierigkeiten, als ihr Querschnitt nicht rund, sondern gelappt ist. Um da möglichst vergleichbare Werte zu erhalten, wurde immer die Stelle mit dem grössten Gangunterschied gemessen. Die Dicke der Cellophanfolien wurde mit einer Feinmess-Schraublehre bestimmt. Um einen guten Mittelwert zu erhalten, wurden pro Quadratzentimeter neun Dickenmessungen ausgeführt. Als Einbettungsmittel für die Fasern und Folien diente  $\alpha$ -Bromnaphthalin, welches als lipophile Flüssigkeit nicht in die Fasern eindringt. Es wurde folglich die Eigendoppelbrechung der ungequollenen Fasern gemessen (Frey-Wyssling und Speich, 1942). Jeder Doppelbrechungswert ist ein Mittelwert aus 40 Messungen. Diese wurden im monochromatischen Licht ausgeführt, es wurden Wellenlängen von 430 bis 730  $m\mu$  verwendet. Die Messungen wurden über den ganzen Wellenlängenbereich des Monochromators durchgeführt.

b) Doppelbrechungsmengen. Damit der Einfluss des in den submikroskopischen Faserhöhlräumen vorhandenen Kongorotes auf die Doppelbrechung der Fasern untersucht werden konnte, wurde zuerst die Doppelbrechung der ungefärbten Fasern in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge gemessen. Aus der Veränderung der Doppelbrechung lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Art der Farbstoffeinlagerung. Die Resultate der Messungen an Ramiefasern sind in Abb. 20 graphisch dargestellt.

Die Doppelbrechungswerte bei ungefärbten Fasern variieren mit den Wellenlängen nur sehr

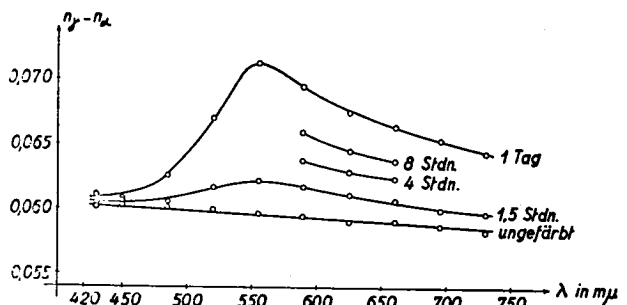


Abb. 20. Doppelbrechung ( $n_\gamma - n_\alpha$ ) von ungefärbten und verschieden lang mit Kongorot gefärbten Ramiefasern in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge  $\lambda$ .



wenig. Die Werte liegen auf einer nach längeren Wellenlängen leicht abfallenden Geraden. Dieses Kleinerwerden der Doppelbrechung bei grösseren Lichtwellenlängen haben bereits *Frey-Wyssling* und *Wuhrmann* (1939) beobachtet. Auffallend ist, dass die gefundenen Doppelbrechungswerte gegenüber den nach der Methode von *Becke* für Na-

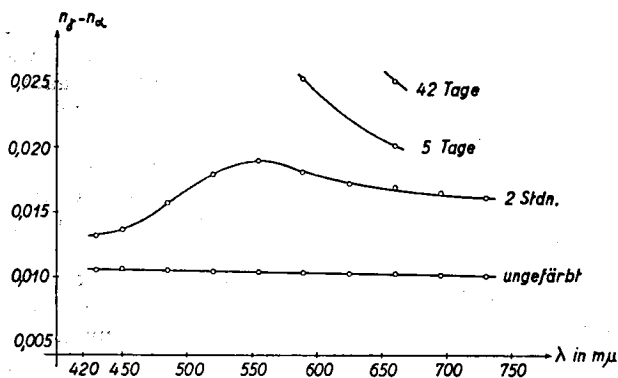


Abb. 21. Doppelbrechung ( $n_\gamma - n_\alpha$ ) von ungefärbten und verschieden lang mit Kongorot gefärbten Viskosefasern in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge  $\lambda$ .

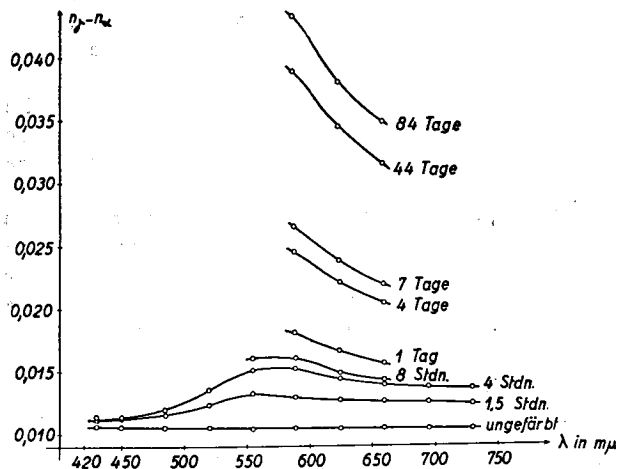


Abb. 22. Doppelbrechung ( $n_\gamma - n_\alpha$ ) von ungefärbten und verschieden lang mit Kongorot gefärbten Cellophanfolien in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge  $\lambda$ .

Licht ( $\lambda = 589 m_\mu$ ) gemessenen Grösse von 0,0680 (*Frey-Wyssling*, 1935) so klein sind. Der grosse Doppelbrechungsausfall von 0,0084 oder 12,3 % kommt daher, weil bei der angewandten Messmethode nicht berücksichtigt wird, dass die Fasern eine Lockerstruktur besitzen, und deshalb bei der Dickenmessung auch das Hohlraumssystem mitgemessen wurde (*Frey-Wyssling*, 1939).

Die Messungen an gefärbten Fasern ergeben ganz andere Werte. Damit sie auch im grünen Licht, das am stärksten absorbiert wird, bestimmt werden können, sind nur schwach gefärbte Fasern verwendet worden. Für alle Lichtwellenlängen ist gegenüber den ungefärbten Fasern ein deutlicher Doppelbrechungsanstieg festzustellen. Interessanterweise steigt die Doppelbrechung nicht für alle Wellenlängen gleich stark an. Für das blaue Licht von  $\lambda = 430-450 m_\mu$  ist der Doppelbrechungs-

anstieg der gefärbten gegenüber der ungefärbten Faser am kleinsten. Er erreicht ein Maximum im grünen Licht mit den Wellenlängen von 550 bis 560  $m_\mu$ , um im roten Licht wieder etwas kleiner zu werden.

Die Werte der Doppelbrechung der ungefärbten Viskose liegen wie bei der Ramie auf einer gegen die längeren Wellenlängen leicht abfallenden Geraden (Abb. 21). Infolge der grossen Streuung der Zellulosemicelle in der Faser ist die Doppelbrechung für  $\lambda = 589 m_\mu$  z. B. 5,8mal kleiner als bei der Ramie. Auch hier hat die Kongorotfärbung eine starke Zunahme der Doppelbrechung zur Folge. Die kleinste Steigerung erfolgt wieder im blauen Licht und die grösste im grünen von  $\lambda = 550-560 m_\mu$ .

Analoge Resultate werden auch an den Cellophanfolien erhalten. Sie sind in Abb. 22 dargestellt. Die Doppelbrechung der ungefärbten Folien ist fast gleich gross wie die der ungefärbten Viskosefasern. Das lässt auf ähnliche Orientierungsgrade der Micelle schliessen. Schon nach 1,5 Stunden Färbedauer ist ein deutlicher Doppelbrechungsanstieg festzustellen, der hinsichtlich der Lichtwellenlängen die gleiche Abhängigkeit zeigt wie Ramie- und Viskosefasern. Bei Folien, die 8 Stunden oder länger gefärbt wurden, konnte die Doppelbrechung infolge zu grosser Lichtabsorption im grünen und blauen Licht nicht mehr gemessen werden.

Alle diese Versuche zeigten deutlich, dass die Färbung mit Kongorot für die Fasern und Folien einen Anstieg der Doppelbrechung zur Folge hat. In keinem Fall wurde eine Abnahme festgestellt.

Ein Vergleich dieser Kurven mit derjenigen des Kongorotausstriches (Abb. 12) ergibt, dass sie den gleichen Verlauf aufweisen. Das Kongorot in der Faser verhält sich folglich optisch gleich wie das ausgestrichene.

Der Doppelbrechungsanstieg bedeutet, dass der grosse Brechungsindex  $n_\gamma$  der Faser und  $n_\gamma$  des eingelagerten Kongorotes, parallel zueinander verlaufen. Würden  $n_\gamma$  des Kongorotes und  $n_\gamma$  der Zellulose senkrecht aufeinander stehen, müsste die Doppelbrechung der gefärbten Faser gegenüber der ungefärbten kleiner ausfallen.

c) *Der Doppelbrechungsanstieg als Funktion der Kongorotaufnahme.* Die Abb. 20, 21 und 22 zeigen ferner, dass der Doppelbrechungsanstieg um so grösser ist, je länger die Färbedauer gewählt wird. Er ist also von der absorbierten Farbstoffmenge abhängig. Nimmt man mit *Neubert* (1925) an, dass der Doppelbrechungszuwachs  $\Delta(n_\gamma - n_\alpha)$  proportional zur Menge des eingelagerten Farbstoffes sei, so gilt die Gleichung:

$$\Delta(n_\gamma - n_\alpha) = f \cdot m,$$

wobei  $f$  ein bestimmbarer Faktor und  $m$  die aufgenommene Farbstoffmenge bedeuten. Diese Beziehung gilt aber nur, wenn die Farbstoffteilchen in allen Fällen genau gleich orientiert sind.



Zwischen den Doppelbrechungsänderungen  $\Delta_1(n_\gamma - n_a)$ ,  $\Delta_2(n_\gamma - n_a)$  und den entsprechenden Mengen  $m_1$  und  $m_2$  des aufgenommenen Farbstoffes in zwei Folien gilt dann:

$$\Delta_1(n_\gamma - n_a) : \Delta_2(n_\gamma - n_a) = m_1 : m_2.$$

Ist nun für eine Folie  $m_1$  und  $\Delta_1(n_\gamma - n_a)$  und für die andere  $\Delta_2(n_\gamma - n_a)$  bekannt, so kann  $m_2$  der andern abgeschätzt werden mit Hilfe der Gleichung

$$m_2 = m_1 \cdot \frac{\Delta_2(n_\gamma - n_a)}{\Delta_1(n_\gamma - n_a)}.$$

Im folgenden soll nun die adsorbierte Farbstoffmenge in Cellophanfolien für verschiedene Färbezeiten bestimmt werden. Einesteils wird sie mit Hilfe des Doppelbrechungszuwachses und andernteils durch Photometrierung der Folien erhalten, indem die Extinktionskoeffizienten  $k$  berechnet werden. Mit Hilfe des BEER'schen Gesetzes, welches besagt, dass die Konzentration  $c$  proportional zum Extinktionskoeffizienten  $k$  ist, kann die Farbstoffmenge in einer Folie nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$c_1 = c_2 \cdot \frac{k_1}{k_2}$$

wenn  $k_1$  der Extinktionskoeffizient der Folie mit unbekannter Farbkonzentration  $c_1$  ist, und  $c_2$  und  $k_2$  die entsprechenden bekannten Werte einer Vergleichsfolie sind.

Tabelle 12.

Färbedauer	Adsorbierte Kongorotmenge nach dem BEER'schen Gesetz in %	$\Delta(n_\gamma - n_a)$ für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$	Adsorbierte Kongorotmenge aus dem Doppelbrechungszuwachs in % berechnet
1,5 Stdn.	0,73	0,0025	0,58
4 "	1,0	0,0048	1,1
8 "	1,45	0,0056	1,3
1 Tag	2,0	0,0076	1,75
4 Tage	2,56	0,0141	3,25
7 "	3,0	0,0161	3,7
44 "	5,53	0,0285	6,6
84 "	6,43	0,0328	7,6

Damit nach den beiden angegebenen Gleichungen die adsorbierten Farbstoffmengen verschieden lang gefärbter Folien berechnet werden konnten, wurde diese zuerst in einer Vergleichsfolie bestimmt, indem die Konzentrationsdifferenz einer bestimmten Menge Farblösung vor und nach der Färbung der Folie photometrisch gemessen wurde. Die Konzentrationsdifferenz der Lösung entsprach der von der Folie aufgenommenen Farbstoffmenge. Auf diese Weise wurde der Kongorotgehalt einer Vergleichsfolie zu 1,33 % bestimmt. Für die Na-Linie ( $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ) wurde ein Doppelbrechungszuwachs  $\Delta(n_\gamma - n_a)$  von 0,00574 bestimmt.

Die Ergebnisse der Kongorotbestimmungen in verschieden lang gefärbten Folien sind in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Die nach dem BEER'schen Gesetz berechneten Werte für die adsorbierten Kongorotmengen steigen mit der Färbedauer weniger rasch an als die auf Grund des Doppelbrechungszuwachses erhaltenen. Bei den Folien, die nur während einem Tag und weniger gefärbt wurden, sind die nach dem Beerschen Gesetz erhaltenen Werte im allgemeinen grösser. Bei längerer Färbedauer ist es umgekehrt. Die Unstimmigkeit ist erklärlich, wenn angenommen wird, dass das Kongorot je nach der adsorbierten Menge in den Faserhohlräumen mehr oder weniger gut gerichtet ist. Bei schwacher Färbung, d. h. bei Adsorption von wenig Farbstoffteilchen auf einer bestimmten inneren Oberfläche der Folien, haben die Teilchen relativ viel Platz und werden daher nicht maximal gerichtet adsorbiert. Die ursprünglich schlecht ausgerichteten Teilchen diffundieren im Verlaufe der Zeit wieder in die Lösung zurück und lagern sich später besser gerichtet wieder ab.

Die Konzentrationswerte, die mit Hilfe des Doppelbrechungszuwachses erhalten werden, sind nicht nur abhängig von der adsorbierten Menge, sondern auch vom steigenden Orientierungsgrad der länglichen Farbstoffteilchen bei längerer Färbedauer.

#### 4. Der Dichroismus der gefärbten Zellulose.

Für die Dichroismusmessungen wird die schon beschriebene Methode angewendet. Zuerst werden parallel und senkrecht zur Faserachse oder zur Bearbeitungsrichtung der Cellophanfolien mit dem Dichroskop die Absorptionskoeffizienten  $x_{||}$  und  $x_{\perp}$  bestimmt.

Die Dichroismusmessungen werden an verschieden lang gefärbten Cellophanfolien und Viskosefasern ausgeführt.

In Abb. 23 sind die Messresultate von Cellophanfolien im Vergleich zum Dichroismus des

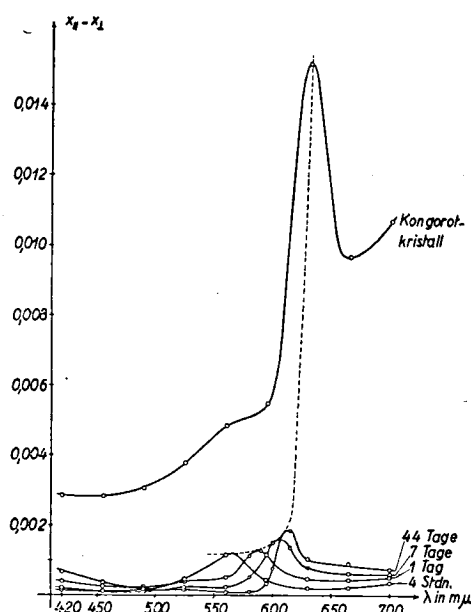


Abb. 23. Dichroismus ( $x_{||} - x_{\perp}$ ) von Kongorotkriställchen und verschieden lang gefärbten Cellophanfolien bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$ .

kristallisierten Kongorotes graphisch in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen. Die wichtigste Tatsache ist die, dass der Dichroismus für alle Wellenlängen positiv ist in bezug auf die Bearbeitungsrichtung. In diesem Punkt herrscht Uebereinstimmung mit den Kongorotkriställchen. Aus dem Verlauf der Kurven geht hervor, dass das Anwachsen des Dichroismus für grosse Gebiete des Spektrums nicht gleichsinnig mit der Färbedauer verläuft. Im roten Licht, von etwa 610 m $\mu$  Wellenlänge an aufwärts, steigt er mit der Färbedauer, d. h. mit dem Kongorotgehalt. Bei kleineren Wellenlängen aber überkreuzen sich die einzelnen Kurven. Damit geht die Gleichsinnigkeit von Färbedauer und Dichroismusanstieg verloren. Jede Kurve besitzt ein Maximum. Interessant ist, dass die Maxima der Folien mit verschiedenem Kongorotgehalt nicht bei gleichen Lichtwellenlängen liegen, sondern dass sie, je kleiner der Ge-

Tabelle 13.

Färbedauer	Kongorotgehalt	Maximum bei $\lambda =$
Kongorotkriställchen	100 %	630 m $\mu$
Folien, 44 Tage gefärbt	5,5 %	612 „
„ 7 „ „	3 %	606 „
„ 1 „ „	2 %	588 „
„ 4 Stdn. „	1 %	566 „

halt ist, immer mehr nach kleineren Wellenlängen verschoben sind (Tabelle 13). Alle Maximumspitzen liegen auf einer hyperbelähnlichen Kurve, die sich dem Maximum für Kongorotkristalle nähert. Die Annahme, dass der Kongorotdichroismus immer im grünen Licht am stärksten sei, stimmt also nicht. Da im Kristall die Ausrichtung der Moleküle am besten ist, und in den Folien eine nicht angenähert so gute Parallelisierung vorhanden ist, die ausserdem mit schwächer werdender Färbung noch schlechter wird, kann man schliessen, dass die Maxima infolge abnehmender Orientierung des Kongorotes nach kleineren Wellenlängen verschoben werden.

Die Abb. 24 zeigt, dass der Dichroismus der gefärbten Viskosefasern ähnliche Kurven ergibt wie bei den Cellophanfolien. Der Dichroismus ist auch hier immer positiv, und das Dichroismusmaximum verschiebt sich bei wachsender Konzentra-

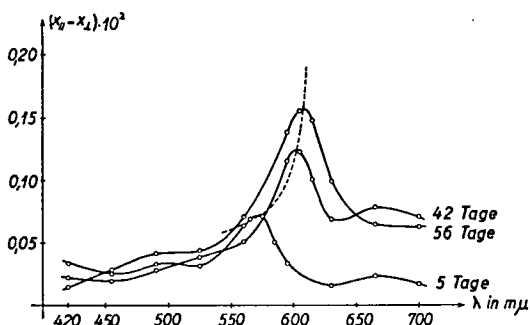


Abb. 24. Dichroismus  $(x_{||} - x_{\perp})$  von verschieden lang mit Kongorot gefärbten Viskosefasern bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$ .

tion immer mehr gegen das Maximum des Dichroismus der Kongorotkriställchen (Tabelle 14). Die Orientierung des Kongorotes ist um so besser, je mehr in die Faser eingelagert ist.

Tabelle 14.

Färbedauer	Kongorotgehalt	Maximum bei $\lambda =$
Kongorotkriställchen	100 %	630 m $\mu$
Viskosefasern, 56 Tage gef.	ca. 11 %	608 „
„ 42 „ „	ca. 7,5 %	602 „
„ 5 „ „	ca. 2,5 %	572 „

Da die Zellulose an und für sich nicht dichroitisch ist, muss der Dichroismus der gefärbten Faser ausschliesslich auf das eingelagerte Kongorot zurückgeführt werden. Die Messungen aller Fasern zeigen, dass der Dichroismus für sämtliche Wellenlängen positiv ist, dass also die grösste Lichtabsorption immer parallel zur Faserachse erfolgt.

### 5. Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Dichroismus.

Bei ungefärbten Fasern ist die Absorption des Lichtes nach allen Richtungen gleich; sie sind nicht dichroitisch. Die Dispersion der Doppelbrechung ist klein und wird durch eine Gerade dargestellt. Die Lichtabsorption von mit Kongorot gefärbten Fasern ist nach Richtungen verschieden, sie zeigen im weissen Licht den Dichroismus rotfarblos.

Nach Zoher (1925) und Freundlich (1925) verhält sich die Doppelbrechung bei selektiv absorbierenden Stoffen abnormal, d. h. sie bildet als Funktion der Wellenlänge keine Gerade mehr. Der Verlauf des Dichroismus und der Doppelbrechung wird aus der Dispersionstheorie abgeleitet. Im Falle eines einfachen positiven Dichroismus (wenn nur eine der beiden Hauptrichtungen absorbiert) wird im langwelligen Gebiet die stärker absorbierte Schwingung stärker, im kurzwelligen Gebiet dagegen schwächer gebrochen als die schwach absorbierte (Tabelle 15).

Tabelle 15 (nach Freundlich, 1925).

Positiver Dichroismus	Doppelbrechung
1. Absorptionsbereich in der Mitte des Spektrums	positiv in rot negativ in blau
2. Absorptionsbereich im roten Ende des Spektrums	negativ im übrigen Bereich des Spektrums
3. Absorptionsbereich im blauen Ende des Spektrums	positiv im übrigen Bereich des Spektrums

Diese Verhältnisse sind beim gerichtet in der Faser eingelagerten Kongorot etwas komplizierter. In der Abb. 25 sind die Absorptionskoeffizienten  $x_{||}$  und  $x_{\perp}$  parallel und senkrecht zur Faserachse als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Die Absorptionskoeffizienten  $x_{||}$  wie auch  $x_{\perp}$  erreichen für Wellenlängen bis 600 m $\mu$  relativ hohe

Werte, was nicht dem Idealfall entspricht, in welchem in einer Richtung keine Absorption stattfindet. Im roten Licht sind sie ziemlich klein.  $x_{\perp}$  ist aber für alle Wellenlängen kleiner als  $x_{\parallel}$ , so dass der Dichroismus immer positiv ist. Der Absorptionsbereich der Kongorotfärbung liegt hauptsächlich im violetten bis gelben Licht, während die Differenz ( $x_{\parallel} - x_{\perp}$ ), der Dichroismus, für die Wellenlänge von 606  $m\mu$  am grössten ist. Im

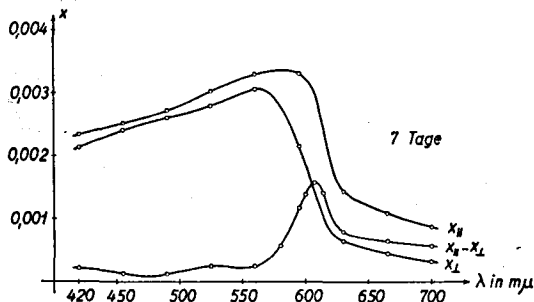


Abb. 25. Absorptionskoeffizienten  $x_{\parallel}$  und  $x_{\perp}$  und Dichroismus ( $x_{\parallel} - x_{\perp}$ ) von in 0,5prozentiger Kongorotlösung gefärbten Cellophanfolien bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$ . Färbedauer: 7 Tage.

roten Licht nimmt die Absorption für beide Hauptschwingungsrichtungen stark ab. Das Verhalten des Kongorotes können wir am besten mit dem 3. Fall in der Tabelle 15 vergleichen. Der Absorptionsbereich liegt im kurzwelligen Licht; diesem entspricht der gegen null gehende Doppelbrechungsanstieg gegenüber der ungefärbten Faser im blauen Licht. Für den langwelligeren Teil des Spektrums ergibt sich durchwegs positiver Doppelbrechungsanstieg.

### 6. Ergebnisse der optischen Messungen.

Aus dem Verhalten der gefärbten Zellulose im polarisierten Licht ist es nun möglich, etwas über die Einlagerungsrichtung des Kongorotes in die Faserhohlräume auszusagen. Die Doppelbrechungsmessungen haben für gefärbte optisch positive Fasern einen Doppelbrechungszuwachs ergeben. Das Kongorot muss demnach so in der Faser liegen, dass der Gangunterschied  $\Gamma$  ansteigt. Dies ist nur möglich, wenn in beiden Systemen, in der Zellulose und im eingelagerten Kongorot, die grossen Brechungsindices  $n_{\gamma}$  gleich orientiert sind. Da  $n_{\gamma}$  der Zellulose in den Fasern parallel zur Achse liegt, muss  $n_{\gamma}$  des Kongorotteilchens und damit auch das Molekül mit seiner Achse parallel zur Faserachse orientiert sein.

Das gleiche Ergebnis wird durch Dichroismusmessungen erhalten. Der Dichroismus der Kriställchen ist immer positiv. Dasselbe gilt auch für die gefärbten Fasern und Cellophanfolien. Da nun die Moleküle parallel zur Achse der eingelagerten Kolloidstäbchen gerichtet sind, müssen sie auch parallel zur Faserachse liegen. Das trifft zu, wenn die Kongorotstäbchen längs in die Spalträume der Fasern eingelagert sind.

## 7. Röntgenometrische Untersuchungen an gefärbten Fasern.

Schon von verschiedenen Seiten (Bion, 1928; Hess und Gramberg, 1941) wurde versucht, das Kongorot in der gefärbten Zellulose mit Hilfe von Röntgenstrahlen zu untersuchen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenaufnahmen von gefärbten Ramie- und Viskosefasern gemacht, jedoch ohne Erfolg. Die erhaltenen Aufnahmen sind alles reine Zellosediagramme. Hess und Gramberg gelang es sogar, durch Mahlen der Fasern bis 52 % Kongorot auf die Zellulose zu bringen. Aber auch an diesen Präparaten konnten keine Kongorotinterferenzen erhalten werden.

Scharfe Röntgeninterferenzen entstehen nur, wenn die zu untersuchende Substanz kristallin und im einzelnen Kristall mindestens eine bestimmte Anzahl von Netzebenen vorhanden ist. Aus dem Nichtauftreten der Kongorotinterferenzen bei gefärbten Fasern muss angenommen werden, dass der Farbstoff in der Faser nicht kristallin ist oder die Kristallite doch zu klein sind, deshalb zu wenig Netzebenen enthalten, um scharfe Interferenzen zu erzeugen. Wahrscheinlich sind überhaupt die Kapillarräume für die Einlagerung von Kristalliten mit genügend Netzebenen zu klein, besonders da die Kongorotmoleküle im Verhältnis zur Grösse der Kapillarräume von zirka 100 Å Durchmesser an sich schon grosse Dimensionen aufweisen. Das Kongorot muss deshalb entweder molekular dispers oder als Kristallite mit bloss wenig Netzebenenscharen, auf alle Fälle in extrem kolloider Form eingelagert sein.

## C. Deutung des Färbvorganges.

### 1. Verlauf der Färbung.

Der primäre und wesentliche Vorgang beim Färben ist die Anreicherung des Farbstoffes an der grossen inneren Oberfläche der Faser, die nach Mark (1930) bei Ramie zirka  $10^7$   $cm^2/g$  beträgt. Werden ungefärbte Fasern in ein Farbad gelegt, so findet eine Verteilung des Farbstoffes zwischen Lösung und Faser statt. Das Verteilungsgleichgewicht ist hergestellt, sobald die Faser keinen Farbstoff mehr aus der Lösung aufnimmt. Im Gleichgewicht ist auf der Faser immer eine viel höhere Raumkonzentration vorhanden als in der Lösung selbst. Da diese Verteilung freiwillig verläuft, muss sie mit einer Abnahme der freien Energie verbunden sein; es muss sich hier hauptsächlich um die Betätigung von Anziehungskräften zwischen der Zellulose einerseits und dem Farbstoff andererseits handeln.

Da der Doppelbrechungszuwachs gefärbter Zellulose der Menge des aufgenommenen Farbstoffes annähernd proportional ist, kann die Aufnahme des Kongorotes in Abhängigkeit von der Färbedauer anhand des Doppelbrechungsanstieges verfolgt werden. Die Ergebnisse sind in der Abb. 26 dargestellt. Es wurden die Messungen

für drei verschiedene Lichtwellenlängen aufgetragen. Die Ordinatenwerte für alle drei Wellenlängen entsprechen immer der gleichen Menge adsorbierten Kongorotes. Die Kongorotspeicherung ergibt eine Sättigungskurve, die einem Endwert zustrebt. Eine solche Kurve wird dargestellt durch die Isothermengleichung von Langmuir (Blüh und Stark, 1929):

$$A = \frac{a \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

wobei  $A$  die adsorbierte Farbstoffmenge,  $c$  die Konzentration der Farblösung im Gleichgewicht und  $a$  und  $b$  Konstanten bedeuten. Wie die Kurven zeigen, erfolgt die Kongorotspeicherung anfänglich sehr rasch, entsprechend dem steilen Kurvenstück, um nach und nach immer langsamer zu werden.

Aggregate von mehr als einigen wenigen Farbstoffmolekülen können nach Morton (1935) aus mechanischen Gründen nicht in die Kapillarräume eintreten, weil die Aggregate zu gross sind. Dagegen soll der Verlauf der Farbstoffaufnahme von der Gegenwart der kleinen Teilchen, bis zu Molekulargrößen, abhängen, deren Menge nicht durch eine von vornherein bestehende Polydispersität, sondern durch die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen Teilchen verschiedener Grösse bestimmt ist. Die Gleichgewichtsverteilung wird in dem Masse, wie die kleinen Teilchen durch die Adsorption verschwinden, gestört und durch Nachbildung neuer kleiner Teilchen wieder eingestellt.

Ein einfacher Versuch zeigt, dass das Kongorot von den Fasern sehr wahrscheinlich zum grossen Teil als Kolloidteilchen aufgenommen wird. Es wurden Viskosefasern verschieden lang in 0,5prozentigen Kongorotlösungen in Wasser und in 50prozentigem wässerigem Glycerin gefärbt. Von den gefärbten Fasern wurden zur Verfolgung der Kongorotaufnahme Querschnitte gemacht. Diese zeigen sehr schön, wie nach kurzer Färbedauer nur die Randzone der Faser gefärbt wird

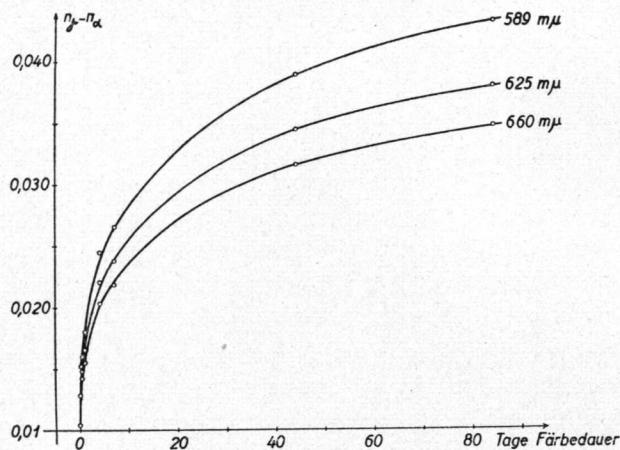


Abb. 26. Doppelbrechungszuwachs ( $n_\gamma - n_\alpha$ ) verschieden lang gefärbter Cellophanfolien für verschiedene Lichtwellenlängen  $\lambda$  in Abhängigkeit der Färbedauer in Tagen.

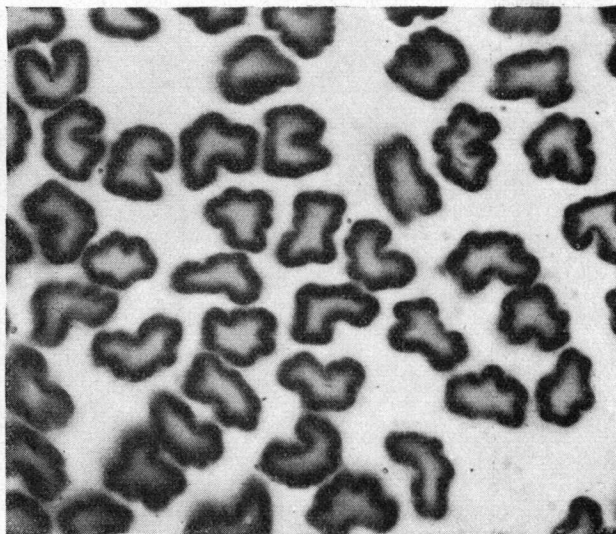


Abb. 27. Querschnitte durch Viskosefasern, während zwei Stunden mit Kongorot gefärbt. Kongorot erst in die Randzone eingedrungen, Fasermittelpunkt noch nicht gefärbt. 300× vergrössert.

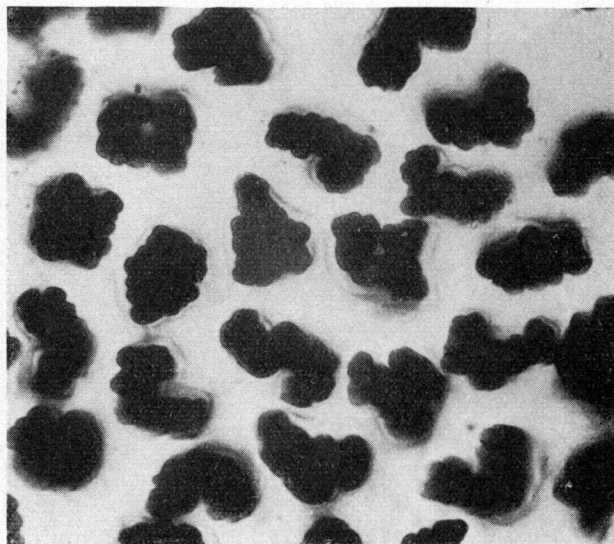


Abb. 28. Querschnitte durch Viskosefasern, während 42 Tagen mit Kongorot gefärbt. Ganzer Querschnitt gleichmässig durchgefärbt. 450× vergrössert.

(Abb. 27). Durch Verlängerung der Färbedauer wird die angefärbte Zone immer breiter, bis die ganze Faser schliesslich gleichmässig durchgefärbt ist (Abb. 28).

Der Färbeprozess erfolgt in den zwei verwendeten Farblösungen verschieden rasch. In der Wasser-Glycerin-Lösung genügt zur vollständigen Durchfärbung der Faser eine Färbedauer von nur 2,5 bis 3 Tagen, während in wässriger Lösung nach 5 Tagen erst eine Zone von  $\frac{1}{3}$  des Radius gefärbt worden ist. Vollständig durchgefärbt waren diese erst nach 30—40 Tagen.

Die Färbung von Ramiefasern erfolgt im Prinzip gleich, indem in wässriger Lösung zuerst nur eine äusserste schmale Zone angefärbt wird, die dann im Verlauf der Zeit immer breiter wird. Der Farbstoff zieht hier noch langsamer auf. Nach



42 Tagen ist erst eine Zone, deren Breite zirka  $\frac{1}{3}$  des Faserradius beträgt, rot gefärbt (Abb. 29). Der grösste Teil der Ramiefasern ist allerdings vollständig durchgefärbt, weil die Fasern Defekte aufweisen, die der Farblösung den Eintritt in das Lumen und daher ein schnelleres Eindringen der Farbtelchen in die Kapillarräume ermöglichen.

Die verschieden schnelle Kongorotaufnahme von Ramie und Viskose kann auf Grund der verschiedenen Grössenverhältnisse zwischen Kongorotteilchen und Faserhohlräumen erklärt werden. Die Kapillarräume, in die das Kongorot eingelagert wird, besitzen bei Ramie Durchmesser von zirka 100 Å, bei Viskosefasern sind sie jedoch infolge der schlechteren Orientierung der Zellulosemicelle wahrscheinlich etwas grösser. Die Aggregationszahl der Kongorotteilchen in wässriger Lösung beträgt zirka 10 bis 20, in der 50prozentigen Glycerinlösung ist sie viel kleiner, etwa 1 bis 4. Die kleineren Aggregate in der Glycerinlösung können leichter in die Kapillarräume eintreten als die grossen in der wässrigen Lösung.

Besonders bei Fasern, die in wässrige Lösungen gelegt werden, könnte man annehmen, dass die grossen Kongorotteilchen aus 10 bis 20 Molekülen die Kapillarräume mit der Zeit verstopfen und auf diese Weise die Durchfärbung der Faser verhindern würden. Die vollständige Durchdringung wird aber ermöglicht, weil der Färbevorgang wahrscheinlich nicht nur aus der einseitigen Diffusion von Kongorotteilchen aus der Lösung auf die innere Faseroberfläche besteht, sondern umgekehrt auch eine Diffusion von der Faseroberfläche in die intermicellare Lösung stattfindet. Zu Beginn der Adsorption, wo die Zelluloseoberfläche noch vollständig frei ist, erfolgt eine starke Diffusion aus der Lösung in die Faseroberfläche. Die entgegengesetzte Wanderung tritt erst ein, wenn die Zellulose schon etwas Kongorot adsorbiert hat. Die wieder in die Lösung diffundierenden Teilchen wandern infolge kleinerer Konzentration weiter in die Faser hinein und werden von ihr aufs neue wieder adsorbiert. Auf diese Weise erweitert sich die gefärbte Zone. Infolge der immer dichter werdenden Besetzung der Oberfläche mit Kongorot diffundieren immer weniger Teilchen von der Lösung auf die Faser und umgekehrt immer mehr von der Faser in die Lösung, bis die beiden Werte ein Gleichgewicht erreichen.

Da das Kongorot als Kolloidteilchen in die Faser eintritt, erfolgt nicht eine Adsorption in Form einer monomolekularen, sondern in Form einer monokolloiden Schicht. Das wird durch folgenden Versuch unterstrichen: Es wurden Faserbündel, die während 14 Tagen in wässriger Kongorotlösung gefärbt wurden, je in 50prozentiges Glycerin und in destilliertes Wasser gelegt. Schon nach 3 Stunden erfolgte im Glycerin eine sehr starke Desorption, die eine starke Rotfärbung der Flotte zur Folge hatte. Bei den in Wasser eingelegten Fasern war auch nach einigen Tagen noch

keine Veränderung eingetreten. Die verschieden starke Desorption beruht auf der Tatsache, dass das Kongorot in 50prozentigem Glycerin feiner dispers ist als in Wasser. Alle verwendeten Fasern wurden in wässriger Lösung mit verhältnismässig grossen Kongorotteilchen, die von der Faseroberfläche als dicke monokolloide Schicht adsorbiert werden, gefärbt. Werden nun solche Fasern in Glycerin gelegt, so erfolgt infolge der grösseren Dispersionsfähigkeit dieses Lösungsmittels eine Spaltung der Kongorotteilchen in kleinere Aggregate. Diese werden wieder monokolloid adsorbiert. Da aber wegen des kleineren Durchmessers der Teilchen die adsorbierte Schicht nicht mehr so dick ist, erscheint die Menge des Kongorotes für die zur Verfügung stehende Oberfläche zu gross, trotzdem die Teilchen nun noch in kleinere Spalträume eindringen können. Das überflüssige Kongorot wird deshalb in die Lösung desorbiert.

Schon von verschiedenen Autoren (Krüger, 1939; Valkó, 1937) wurden Resultate mitgeteilt, die ebenfalls für eine Adsorption von Kolloidteilchen, wie sie gerade in der Lösung vorhanden sind, sprechen. So ist z. B. beobachtet worden, dass mit steigender Salzkonzentration in der Farblösung die Gleichgewichtsadsorption auf der Faser stetig zunimmt oder dass bei einer Temperatursteigerung um 36° C die Gleichgewichtsadsorption auf etwa die Hälfte zurückgeht. Eine Ursache für die beiden Erscheinungen ist, neben der Abnahme der Hydratationsenergie des Farbstoffes, wahrscheinlich die, dass der Farbstoff bei steigender Salzkonzentration und bei fallender Temperatur gröber dispers gelöst wird und darum eine dickere monokolloide Schicht bildet.

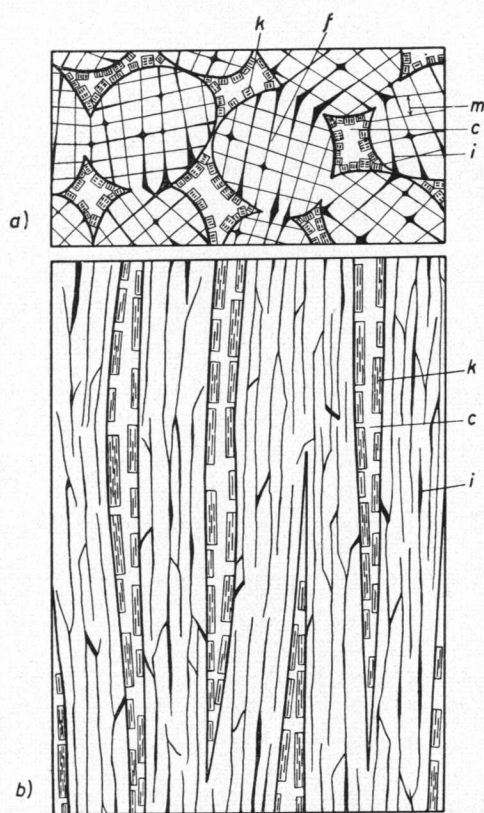


Abb. 29. Ramiefaserquerschnitte, während 44 Tagen gefärbt. Defekte Fasern ganz durchgefärbt, bei Fasern ohne Störungen ist erst die Randzone gefärbt. 200mal vergrössert.

Da eine Kongorotlösung immer polydispers sein wird, darf man annehmen, dass Kongorotteilchen verschiedener Grösse adsorbiert werden.

## 2. Die Art der Kongoroteinlagerung in das Hohlräumssystem der Zellulose.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse ist es möglich, ein Schema der Kongoroteinlagerung in die Faserhohlräume zu entwerfen. Da die Kongorotteilchen in Wasser aus zirka 10 bis 20 Molekülen eine Länge von etwa 60 bis 120 Å und einen Durchmesser von 10 bis 20 Å besitzen, kommen



**Abb. 30.** Schema der Kongoroteinlagerung in die Kapillarräume der Zellulose. a) Faserquer- und b) Faserlängsschnitt. *f* = submikroskopische Mikrofibrillen (300–700 Å), *i* = Intermicellarräume (ca. 10 Å), *m* = schematischer Umriss der Micellen (60 Å), *c* = submikroskopische Kapillaren mit den darin eingelagerten Kongorotmicellen *k*.

als Einlagerungsorte in der Faser nur die langgestreckten Kapillarräume von zirka 100 Å Durchmesser in Frage. Die Kongorotteilchen können nicht in die Intermicellarräume, die nur zirka 10 Å Durchmesser besitzen, eintreten. Die Art der Kongoroteinlagerung ist in der *Abb. 30* schematisch dargestellt.

Da die Kongorotfärbung der Zellulose durch einen so ausgeprägten Dichroismus und den nachgewiesenen Doppelbrechungszuwachs ausgezeichnet ist, muss mit *Frey* (1925) angenommen werden, dass das Kongorot gerichtet eingelagert wird, denn nur so können durch Summation der Anisotropieigenschaften der einzelnen Micelle die optischen Phänomene der gefärbten Zellulose zustande

kommen. *Frey* (1925) und *Freundlich* (1922, s. S. 429) nehmen auf Grund des Farbumschlages beim Ansäuern gefärbter Fasern von rot nach blau unter Beibehaltung des Dichroismus während der ganzen Reaktion an, dass das Kongorot eher molekular adsorbiert werde. Es gelingt aber sehr leicht, diesen Farbumschlag auch an Kriställchen zu erhalten, wenn man sie in eine HCl-gesättigte Atmosphäre bringt. Trotz der dadurch zustande gekommenen Umkristallisation, bei der sich die Form der Kriställchen nicht sichtbar ändert, bleibt der positive Dichroismus, jetzt blau-farbig erhalten. Man kann aus diesem Grund diese Reaktion in der gefärbten Zellulose nicht als Beweis für eine molekulare Adsorption ansehen.

Nach *Valkó* (1937) ist die Substantivität der Farbstoffe nur eine Frage nach der Ursache der Natur der zwischen Faser und Farbstoff wirkenden Anziehungskräfte, denn ohne solche Anziehungskräfte würde es keine Farbstoffanreicherung geben. *Meyer* (1940) nimmt an, dass zwischen Zellulose und substantiven Farbstoffen von der Waalsche Nebenvalenzkräfte wirken, die hauptsächlich von den Hydroxylgruppen der Zellulose ausgehen. Damit nun die Farbstoffteilchen adsorbiert werden, müssen sie eine bestimmte Länge haben, um ein Festhalten derselben an den Hydroxylreihen der Zellulosemoleküle zu ermöglichen. Tatsächlich zeigen die meisten substantiven Farbstoffe, z. B. Benzidinabkömmlinge, eine langgestreckte Form. Ursache der gerichteten Adsorption wären hier also die Hydroxylgruppen der Zellulose.

Auch das Benzidin, das *Ziegenspeck* (1940) zum Nachweis der gerichteten Adsorption der substantiven Farbstoffe verwendet hat, besitzt eine gestreckte Form. Das molekular gelöste Benzidin wird von der Zellulose molekular und gerichtet adsorbiert, es verhält sich gleich wie substantive Farbstoffe. Denn durch Diazotierung des adsorbierten Benzidins und nachheriger Koppelung mit  $\beta$ -Naphthol entsteht eine dichroitische Rotfärbung der Faser.

*Schirm* (1935) findet, dass alle substantiven Farbstoffe im Molekülbau ein gemeinsames Merkmal aufweisen, nämlich ein vielgliedriges System konjugierter Doppelbindungen, dessen Rolle darin bestehen soll, dass es die Neigung der in den Zelluloseketten befindlichen elektronegativen Atome zum Eingehen von koordinativen Bindungen in Form von Wasserstoffbrücken erhält. Auch hier kann die Art der Bindung als richtendes Element betrachtet werden.

Wenn wir nun annehmen, dass beim Kongorot wahrscheinlich zum grössten Teil Kolloidteilchen adsorbiert werden, muss man in Betracht ziehen, dass die richtenden Kräfte infolge der Grösse der Teilchen zu klein werden könnten. Da besteht nun aber die Möglichkeit, die Orientierung des Kongorotes als morphologisches Problem zu



betrachten. Infolge der Länge der Kongorotmicelle, die häufig grösser sind als die Durchmesser der Kapillarräume, können sie nicht beliebig in die Faser eingelagert sein. Durch Längseinlagerung ist die grösste Absättigung der Adsorptionskräfte möglich, weil in dieser Lage die Kongorotteilchen eine maximal grosse Berührungsfäche mit der Faseroberfläche aufweisen. Die Kongorotmicelle werden also aus Gründen der Morphologie und der Absättigung von Anziehungskräften mit ihren Stäbchenachsen längs in die Kapillarräume eingelagert.

#### Zusammenfassung.

1. Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Richtung und der Art der Einlagerung der Kongorotmoleküle in Zellulose. Dies wird erreicht durch optische und röntgenometrische Untersuchungen des festen, durch strömungsoptische Untersuchungen des gelösten Kongorotes und durch optische und röntgenometrische Untersuchungen an gefärbten Fasern.

2. Der Kongorotstrich besitzt positive Doppelbrechung und positiven Dichroismus. Die Richtungen des grossen Brechungsindex  $n_\gamma$  und die der grössten Lichtabsorption verlaufen parallel zur Längsachse der mechanisch gerichteten Teilchen.

3. Die Strömungsdoppelbrechung ist in verschiedenen Lösungsmitteln immer positiv. Daraus folgt, dass  $n_\gamma$  der stäbchenförmigen Kongorotteilchen immer parallel zu deren Längsachse verläuft.

4. Aus dem Verhalten des in Wasser, 50prozentigem Aethylalkohol und 50prozentigem Glycerin gelösten Kongorotes im Strömungsfeld muss geschlossen werden, dass die Aggregationszahl, die *Robinson* in Wasser zu zirka 10 annimmt, im Aethylalkohol zirka 7 und im Glycerin zirka 1—4 beträgt. Daraus folgt aus Gründen der Moleküldimensionen, dass die Moleküle mit ihren Längsachsen parallel zu den Stäbchenachsen der Kongorotmicelle verlaufen.

5. Die Kongorotkriställchen sind positiv doppelbrechend und besitzen einen positiven Dichroismus.

6. Es ist zum erstenmal gelungen, von Kongorot Faser-Diagramme zu erhalten, während bis jetzt nur Pulverdiagramme veröffentlicht worden sind. Die Röntgenuntersuchungen machen es gleichfalls wahrscheinlich, dass die Moleküle parallel zur Kriställchenlängsachse liegen.

7. Alle diese Tatsachen beweisen, dass  $n_\gamma$  parallel zu der Teilchen- und der Moleküllängsachse verläuft. Das Kongorotmolekül besitzt parallel zur Längsachse eine grössere Polarisierbarkeit als senkrecht dazu.

8. Die mit Kongorot gefärbten Fasern und Cellophanfolien weisen gegenüber ungefärbten für alle Wellenlängen immer einen Doppelbrechungsanstieg auf. Dieser ist am kleinsten im blauen Licht von 430—450  $m\mu$  und am grössten im grünen von 550 bis 560  $m\mu$  Wellenlänge. Der Doppelbrechungszuwachs der gefärbten Faser ist nicht nur abhängig von der Menge des adsorbierten Kongorotes, sondern auch noch vom steigenden Orientierungsgrad der Farbstoffmicelle bei steigender Adsorption.

9. Der Dichroismus der gefärbten Zellulose ist für alle Wellenlängen positiv.

10. Röntgenaufnahmen von gefärbten Fasern zeigen in keinem Fall irgendwelche Anzeichen von Kongorotinterferenzen, das Kongorot kann daher nicht als Kristallite von für die Erzeugung von Röntgeninterferenzen hinreichender Grösse eingelagert sein.

11. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse steht fest, dass die stäbchenförmigen Micelle mit ihren Längsachsen parallel zur Faserachse liegen. Die Moleküllängsachse und die Faserlängsachse verlaufen parallel zueinander.

12. Das Kongorot wird von der Zellulose wahrscheinlich als Micelle, wie sie in der Lösung vorhanden sind, aufgenommen. Deshalb ist die Schnelligkeit der Aufnahme abhängig von der Dispersität des Kongorotes in der Lösung. Die Zellulose wird mit Kongorot, gelöst in 50prozentigem Glycerin, infolge der feineren Dispersität schneller durchgefärbt als in wässriger Lösung.

13. Zum Schluss wird ein Schema über die Kongoroteinlagerung in die Zellulose gegeben. Die Orientierung der stäbchenförmigen Micelle parallel zu der Faserachse steht mit ihrer Grösse und Form im Zusammenhang. Als Einlagerungsort für die Micelle kommen nur die submikroskopischen Kapillarräume in Frage, an deren Wände das Kongorot als monokolloide Schicht adsorbiert wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Pflanzenphysiologischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Frey-Wyssling vom September 1942 bis August 1944 ausgeführt. Herrn Dr. K. Wuhrmann (Biologisches Laboratorium der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt St. Gallen) und Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger (Röntgenlaboratorium des mineralogisch-petrographischen Institutes der ETH Zürich) bin ich für die Herstellung der Röntgenaufnahmen sehr zu Dank verpflichtet.

Zürich, Pflanzenphysiologisches Institut der ETH.

## Literaturverzeichnis

- Ambrohn H.*, 1988. Ueber den Pleochroismus pflanzlicher Zellmembranen. *Ann. f. Phys. u. Chem.* 34, 340—347.
- und *Frey A.*, 1926. Das Polarisationsmikroskop. Leipzig.
- Bion F.* 1928. Röntgenographische Untersuchungen an gefärbter Zellulose. Ein Beitrag zur Theorie der Färbungen. *Helv. phys. acta.* 1, 165—185.
- Blüh O.* und *Stark N.*, 1929. Die Adsorption. Braunschweig.
- Boehm G.*, 1939. Methodik der Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung. *Handb. d. biolog. Arbeitsmeth. (E. Abderhalden.)* Abt. II, Teil 3, 3939—4004.
- Boehm G.* u. *Signer R.*, 1931, Ueber hochpolymere Verbindungen. 58. Mitt. Ueber die Strömungsdoppelbrechung von Eiweisslösungen. *Helv. chim. acta.*, 14, 1370—1403.
- Freundlich H.*, 1922. Capillarchemie. 2. Auflage.
- 1925. Sols with non-spherical particles. *Colloid Symp. Monogr.* 46—56.
- und *Dannenbergh H.*, 1926. Ueber die zeitliche Veränderung der Strömungsdoppelbrechung in Solen mit nichtkugeligem Teilchen. I. Das Verhalten des Vanadinpentoxydsols. II. Das Verhalten des Benzopurpurinsols. *Z. f. phys. Chem.* 119, 96—103.
- Frey A.*, 1925. Zur Frage nach der Ursache des Dichroismus gefärbter Fasern. *Naturwissensch.* 13, 403—406.
- 1927. Das Wesen der Chlorzinkjodreaktion und das Problem des Faserdichroismus. *Jahrb. f. wiss. Bot.* 67, 597—634.
- Frey-Wyssling A.*, 1935. Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen. Berlin.
- 1937. Ueber die röntgenometrische Vermessung der submikroskopischen Räume in Gerüstsubstanzen. *Protoplasma* 27, 372—411.
- 1937. Ultramikroskopische Untersuchung der submikroskopischen Räume in Gerüstsubstanzen. *Protoplasma* 27, 563—571.
- 1938. Die Micellarlehre erläutert am Beispiel des Faserfeinbaues. *Koll.-Z.* 85, 148—158.
1938. Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. Berlin.
- 1939. Polarisationsoptische Erschliessung biologischer Strukturen. *Zeiss-Nachrichten*, 3. Folge, Heft 1—5, 54—61.
- 1940. Der Feinbau der Zellwände. *Naturwissensch.* 28, 385—394.
- 1942. Ueber Zellwände mit Röhrentextur. *Jahrb. f. wiss. Bot.* 90, 705—730.
- 1943. Der Aufbau der hochmolekularen biogenen Gele. *Mitt. a. d. Geb. d. Lebensmittelunters. u. Hygiene.* 34, 53—66.
- 1943. Berechnung des Orientierungsgrades von Gelen aus Refraktionsmessungen. *Helv. chim. acta.* 26, 833—846.
- u. *Speich H.*, 1942. Ueber die Durchdringbarkeit der Zellulosefasern. *Helv. chim. acta.* 25, 1474—1484.
- u. *Wuhrmann K.*, 1939. Die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens kristallisierter Zellulose von der Temperatur. *Helv. chim. acta.* 22, 981—988.
- u. *Weber E.*, 1941. Messung der Strömungsdoppelbrechung bei grosser Apparattendoppelbrechung. *Helv. chim. acta.* 24, 278—288.
- u. *Weber E.*, 1942. Beobachtung von Koagulationserscheinungen in der Strömungsdoppelbrechungstrommel von *Signer*. *Koll.-Z.* 101, 199—203.
- Gibby W. C.* u. *Addison C. C.*, 1936. *J. chem. Soc. Lond.* 119, 1306.
- Glocker R.*, 1936. Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 2. Aufl. Berlin.
- Haller R.*, 1932. Orientierung und Deformierung disperser Teilchen. *Koll.-Z.* 61, 40—41.
- Hess K.* u. *Gramberg W.*, 1941. Farbstoffadsorption bei Zellulose und ihren Mahlprodukten. *Koll.-Z.* 97, 87—96.
- Karrer P.*, 1941. Lehrbuch der organischen Chemie. Leipzig.
- Krüger D.*, 1939. Aufnahme substantiver Farbstoffe durch Zellulose. *Chemiker-Ztg.* 63, 293—295.
- Kundt*, 1881. *Wiedem. Annalen.* 13, 110.
- Mark H.*, 1930. Faserstruktur und Färbevorgänge. *Melliands Textilber.* 11, 695—698.
- Meyer K. H.*, 1928. Zur Physik und Chemie der Färbeporgänge. V. Zellulosestruktur und substantive Farben. *Melliands Textilber.* 7, 573—575.
- 1929. Die Chemie der Micelle und ihre Anwendung auf biochemische und biologische Probleme. *Biochem. Z.* 208, 1.
- u. *Mark H.*, 1940. Hochpolymere Chemie. Ein Lehr- und Handbuch für Chemiker und Biologen. Leipzig.
- Michel W.*, 1944. Ueber die Metachromasie der Benzidinfarbstoffe in der pflanzlichen Histologie. *Ber. d. Schweiz. Bot. Ges.* 54, 19—70.
- Morton T. H.*, 1935. The dyeing of cellulose with direct dyestuffs; the importance of the colloidal constitution of the dye solution and of the fine structure of the fibre. *Trans. Faraday Soc.* 31, 262—276.
- Niggli P.*, 1942. Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie. II. Teil. Kristalloptik und Strukturbestimmung. Berlin-Zehlendorf.
- Neubert H.*, 1925. Ueber Doppelbrechung und Dichroismus gefärbter Gele. *Kolloidchem. Beih.* 20, 244—272.



- Ostwald W. u. Quast A., 1929. Ueber die Aenderung physikalisch-chemischer Eigenschaften im Uebergangsbereich zwischen kolloiden und molekular-dispersen Systemen. *Koll.-Z.* 48, 83—95.
- u. Quast A., 1930. Ueber die Aenderungen physikalisch-chemischer Eigenschaften im Uebergangsbereich zwischen kolloiden und molekular-dispersen Systemen. *Koll.-Z.* 51, 273—282 u. 361—370.
- u. Walter R., 1936. Ueber die molekulare und kolloide Löslichkeit von Farbsäuren und Farbsalzen, insbesondere des Benzopurpurins. *Koll.-Z.* 76, 291—312.
- Pallmann H., 1931. Ueber Hydratation und Quellung. *Vierteljahresschrift d. Naturf. Ges. Zürich* 76, 16—41.
- Pauli W. u. Lang F., 1936. Zusammenhang von elektrochemischkonstitutivem und kolloidem Aufbau reiner Farbsole. *Mh. Chem.* 67, 159—186.
- Polany M., 1921. Faserstruktur im Röntgenlichte. *Naturwissensch.* 9, 337—340.
- Robinson C., 1935. The diffusion coefficients of dye solution and their interpretation. *Proc. roy. Soc. Lond. A* 148, 681—695.
- 1935. The nature of the aqueous solutions of dyes. *Trans. Faraday Soc.* 31, 245—253.
- u. Mills H. A. T., 1931. The colloid-chemistry of dyes: The aqueous solution of Benzopurpurine 4B and its isomer prepared from m-Tolidine. *Proc. roy. Soc. Lond. A* 131, 576—596.
- Ruggli P. u. Jensen P., 1935. Die chromatographische Adsorptionsanalyse in Anwendung auf wässrige Lösungen künstlicher organischer Farbstoffe. *Helv. chim. acta.* 18, 624—643.
- Schirm E., 1935. Ueber das Wesen der Substantivität. *J. prakt. Chemie N. F.* 144, 69—92.
- Schultz G., 1923. *Farbstofftabellen.* Berlin.
- Sigmer R., 1930. Ueber die Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide. *Z. physik. Chem. A* 150, 275—284.
- u. Gross H., 1933. Ueber die Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen der Molekülkolloide. *Z. physik. Chem. A* 165, 161—187.
- Snellman u. Björnsthål, 1941. Einige Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung. *Kolloidchem. Beih.* 52, 403—466.
- Taylor W. H., 1935. An X-ray examination of Methylene Blue. *Z. f. Krist.* 91, 450—465.
- Thiessen P. A., 1931. Der Aufbau des Gerüsts bei der Sol-Gel-Umwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen. *Z. f. physik. Chem. A* 156, 457—468.
- u. Szychalski R., 1931. Anordnung der Moleküle in Seifenmicellen. *Z. f. physik. Chem. A* 156, 435—456.
- u. Stauff J., 1936. Feinbau und Umwandlungen kristallisierter Alkalisalze langkettiger Fettsäuren. *Z. f. physik. Chem. A* 176, 397—429.
- Valkó E., 1935. Measurements of the diffusion of dyestuffs. *Trans. Faraday Soc.* 31, 230—245.
- 1937. *Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung.* Berlin.
- Weber E., 1942. Ueber die Optik und die Struktur der Pflanzenwachse. *Ber. d. Schweiz. Bot. Ges.* 52, 111—174.
- Weigert F., 1927. *Optische Methoden der Chemie.* Leipzig.
- Weissenberg K., 1925. Der Aufbau der Kristalle. Die Systematik der Symmetriegruppen von Punktlagen im Diskontinuum. *Z. f. Krist.* 62, 13—51.
- 1926. Zur theoretischen und experimentellen Begründung einer allgemeinen Stereochemie. *Z. Elektrochem.* 32, 470—478.
- Wuhrmann K., 1938. Der Feinbau von Pflanzenfasern und Zellwänden. *Umschau i. Wissensch. u. Technik* 42, 856—859.
- Zeiss, Anleitung zum Gebrauch des Pulfrich-Photometers. Carl Zeiss, Jena. Mess 430 d/IV.
- Ziegenspeck H., 1940. Dichroskopie und Metachroskopie. Der Dichroismus und Metachroismus besonders substantiv gefärbter natürlicher Pflanzenmembranen als ein Hilfsmittel zum Erforschen der physikalisch-chemischen Beschaffenheit derselben. *Protoplasma* 35, 237—264.
- 1941. Metachroismus und Diachroismus der Faserfärbungen als eine Folge von Grösse und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen. *Koll.-Z.* 97, 201—216.
- Zocher H., 1921. Ueber Sole mit nichtkugelförmigen Teilchen. *Z. f. physik. Chem.* 98, 293—337.
- 1925. Ueber die optische Anisotropie selektiv absorbierender Stoffe und über die mechanische Erzeugung von Anisotropie. *Naturwissensch.* 13, 1015.

## LEBENS LAUF

---

Am 29. Mai 1918 wurde ich, Oskar Wälchli, von Brittnau (Kt. Aargau), in St-Aubin (Kt. Neuenburg) geboren. In Brittnau besuchte ich die Primar- und die Bezirksschule und in Aarau anschliessend während dreieinhalb Jahren die Oberrealabteilung der Aargauischen Kantonsschule. Nach bestandener Maturitätsprüfung im Herbst 1937 trat ich in die naturwissenschaftliche Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ein und erhielt im Frühling 1942 das Diplom als Naturwissenschaftler in biologischer Richtung. Anschliessend arbeitete ich während eines Semesters im Röntgenlaboratorium des Chemischen Institutes der Universität Genf. Seit dem September 1942 bin ich im Pflanzenphysiologischen Institut der ETH als Assistent angestellt. In dieser Zeit entstand auch, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Frey-Wyssling, mit durch den Aktivdienst bedingten Unterbrüchen, die vorliegende Arbeit.