

## 109. Ueber die Dispersion von nativer und Hydrat-Cellulose

von A. Frey-Wyssling.

(24. VI. 36.)

### *Messverfahren.*

Das Lichtbrechungsvermögen der krystallisierten Cellulose wurde bisher durch Herstellung von Flüssigkeitsgemischen gemessen, in denen das Bild von gut gereinigten pflanzlichen Cellulosefasern mit möglichst idealer Faserstruktur in linear polarisiertem Natriumlicht verschwindet<sup>1)2)3)4)</sup>. Diese Methode ist sehr langwierig, weil die Flüssigkeiten die Fasern z. T. durchdringen. Wenn man daher in einem Einschlussmittel, dessen Brechungsvermögen beinahe mit dem der untersuchten Cellulose übereinstimmt, durch kleine Änderungen seiner Zusammensetzung das Bild der Faser völlig aufhebt, bleibt man im Ungewissen, ob die eingedrungene Flüssigkeit die vorgenommene Änderung mitgemacht hat. Man ist daher gezwungen, die Imbibition mit einer neuen Faserprobe zu wiederholen, mit dem Ergebnis, dass dann gewöhnlich noch nicht völlige Übereinstimmung zwischen dem Brechungsvermögen von Faser und Einschlussmittel herrscht.

Anstatt den Brechungsindex einer Flüssigkeit, die ungefähr mit dem Brechungsvermögen der Cellulose übereinstimmt, zu ändern, kann man die Wellenlänge  $\lambda$  der Lichtquelle variieren und auf diese Weise das Faserbild zum Verschieben bringen. Diese Methode beruht darauf, dass die Dispersion von festen Stoffen im allgemeinen bedeutend kleiner ist als diejenige von Flüssigkeiten. In Funktion von  $\lambda$  verändern sich die Brechungsindices der beiden zu vergleichenden Substanzen daher verschieden rasch, und es ist deshalb möglich, für eine bestimmte Wellenlänge Übereinstimmung des Brechungsindex festzustellen<sup>5)6)</sup>. In langwelligerem Licht ist das Objekt stärker lichtbrechend als die Flüssigkeit (die *Becke'sche* Linie wandert beim Heben des Mikroskoptubus aus der Faser heraus, so dass die Faser ein positives Relief besitzt), in kurzwelligem Licht ist dagegen das Einschlussmittel stärker brechend (die *Becke'sche*

<sup>1)</sup> Frey, A., *Ambrohn-Festschrift*, Koll. Beih. 23, 40 (1926).

<sup>2)</sup> Preston, J. M., *Faraday* 29, 65 (1932).

<sup>3)</sup> Kanamaru, K., *Helv.* 17, 1047 und 1425 (1934).

<sup>4)</sup> Meyer, Madeleine und Frey-Wyssling, *Helv.* 18, 1428 (1935).

<sup>5)</sup> Rinne und Berek, *Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop*, Leipzig 1934.

<sup>6)</sup> Schmidt, W. J., *Abderhalden's Hdb. biol. Arbeitsmethoden*, Abt. V, Teil 10, S. 868 (1935).

Linie wandert beim Heben des Tubus in die Faser hinein; negatives Relief). Auf diese Weise ist es einfach, durch Änderung der Wellenlänge zwischen Einschlussmittel und Objekt Gleichheit der Lichtbrechung herzustellen.

Die Brechungsindices, die man auf diese Weise erhält, sind allerdings nicht die des gesuchten Brechungsvermögens für Natriumlicht. Diese können jedoch leicht auf graphischem Wege gefunden werden, wenn man die Messung in zahlreichen Flüssigkeiten mit nur wenig voneinander verschiedenen Brechungsindices vornimmt. Man erhält dann das Brechungsvermögen für verschiedene Wellenlängen und durch Verbindung der gefundenen Werte die Dispersionskurve des Objekts, aus welcher der genannte Index für die *D*-Linie herausgelesen werden kann.

Das Verfahren, die *Becke'sche* Linie durch Veränderung der Wellenlänge der Lichtquelle zum Verschwinden zu bringen, ist ausserordentlich elegant. Es besitzt zwei grosse Vorteile gegenüber der Einspielung der Lichtbrechungsgleichheit für Natriumlicht durch Variation des Brechungsindex des Einschlussmittels: 1. wird an Stelle des einzigen Wertes  $n_D$  mit weniger Zeitaufwand die Lichtbrechung für alle Wellenlängen des sichtbaren Lichtes gefunden, 2. brauchen die Flüssigkeitgemenge, in welchen man die Faserproben untersucht, in ihrer Zusammensetzung nicht mehr verändert zu werden. Man kann daher auch ohne Schwierigkeit feststellen, ob sich die Lichtbrechung einer Faser infolge der Imbibition verändert, wenn sie lange in einer Flüssigkeit liegen bleibt. Dies ist namentlich wichtig im Hinblick auf die Unterschiede der Messergebnisse, die gefunden worden sind<sup>1)</sup>, wenn man die Fasern sofort nach dem Eintauchen (Immersionsverfahren) oder erst nach längerer Durchtränkung (Imbibitionsverfahren) untersucht.

Das aus der Mineralogie übernommene Verfahren<sup>2)3)</sup> soll dazu Verwendung finden, um die Dispersion der nativen und mercerisierten Cellulose zu messen. *Preston*<sup>4)</sup> hat einen bemerkenswerten Unterschied im Brechungsvermögen dieser beiden Cellulosearten für Natriumlicht festgestellt; es soll daher untersucht werden, wie sich die Dispersion bei der Verwandlung von natürlicher Cellulose in Hydratcellulose verhält.

---

<sup>1)</sup> *Meyer, Madelaine und Frey-Wyssling, Helv. 18, 1428 (1935).*

<sup>2)</sup> *Rinne und Berek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop, Leipzig 1934.*

<sup>3)</sup> Wie mir Herr Kollege *J. M. Preston* vom Dept. of Textile Chemistry, College of Technology, Manchester, mitteilt, ist im Laufe der letzten 2 Jahre in seinem Institute ein besonderes „fibre-refractometer“ konstruiert worden, das auf diesem Prinzipie beruht.

<sup>4)</sup> *Preston, J. M., Faraday 29, 65 (1932).*

### Fehlerquellen.

1. Immersion und Imbibition. Die Flüssigkeiten, die als Einschliessmedium Verwendung finden, können entweder die Faser nur umhüllen (Immersion), da sie durch ihre chemische Konstitution am Eindringen in die Faser verhindert werden, wie z. B. Monobromnaphthalin<sup>1)</sup> und wohl auch andere aromatische Halogenide (Jodbenzol usw.), oder sie können die Faser durchtränken (Imbibition). Im letzteren Falle besteht die Möglichkeit, dass sie die Optik der Faser nicht verändern, oder dass sie von der Cellulose adsorbiert werden und so das Brechungsvermögen beeinträchtigen, wie dies, allerdings nur in geringem Masse, für Wasser und vielleicht auch für Alkohole gilt. Es sind daher nicht alle Flüssigkeiten für die geplante Untersuchung gleichwertig. Es wäre von Vorteil, ein Flüssigkeitsgemisch zu finden, in welchem sich bei Immersion, das heisst bei kurzem Eintauchen (Umhüllung), und darauf folgender Imbibition (d. h. nach langdauernder Durchtränkung) das Brechungsvermögen der Faser nicht ändern würde.

2. Anisotropie der Faser. Die Festlegung des Verschwindens der *Becke'schen Linie* in Funktion von  $\lambda$  ist um so schärfer, je grösser der Unterschied der Dispersion zwischen Einbettungsflüssigkeit und Untersuchungsobjekt ist. Für die Cellulose mit ihrer starken optischen Anisotropie müssen für die Messung des grossen Hauptbrechungsindex  $n_a$  parallel zur Faserachse (ausserordentlicher Strahl) von der Grössenordnung  $n_D \sim 1,599$  stärker lichtbrechende Gemische verwendet werden als für den kleinen Hauptbrechungsindex  $n_o$  senkrecht zur Faserachse (ordentlicher Strahl)  $n_D \sim 1,531$ . Da höher lichtbrechende Gemische im allgemeinen eine grössere Dispersion besitzen als niedriger brechende, fällt die Bestimmung von  $n_a$  genauer aus, während für die Werte von  $n_o$  eine grössere Streuung gefunden wird (s. Fig. 2 und 3).

3. Primärhaut. Nach den Beobachtungen bei Ramie kann das Relief der Faser nur in seltenen Fällen vollständig zum Verschwinden gebracht werden wie bei Krystallen. Gewöhnlich bleiben Teile der Faser ganz schwach sichtbar. Dies hat zur Folge, dass man die Wellenlänge des Lichtes, bei der Lichtbrechungsgleichheit herrscht, oft nicht scharf bestimmen kann, sondern sich mit der Einstellung eines Minimums des Reliefs begnügen muss. Zweifellos rührt diese Fehlerquelle von der dünnen Primärhaut her, welche die Faser umgibt<sup>2)3)4)</sup>. Bei der Messung von  $n_a$  macht sich diese an

<sup>1)</sup> *Möhring, A.*, Diss. Jena 1922, S. 15—17. Sonderdr. aus *Wiss. und Ind.* 1, 68—70 (Hamburg 1922).

<sup>2)</sup> *Lüdike, M.*, A. 466, 27 (1928).

<sup>3)</sup> *Kerr und Bailey, J. Arnold*, *Arboretum* 15, 327 (1934).

<sup>4)</sup> *Frey-Wysslöng, A.*, *Protoplasma* 1936 (im Druck).

der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens liegende Oberflächenschicht besonders störend bemerkbar. Es lässt sich im linear polarisierten Licht deutlich zeigen, dass überall, wo die Primärhaut beschädigt ist oder fehlt, das Bild der Faser vollständig verschwindet; die Messung muss daher möglichst an solchen Stellen vorgenommen werden (s. Fig. 1).

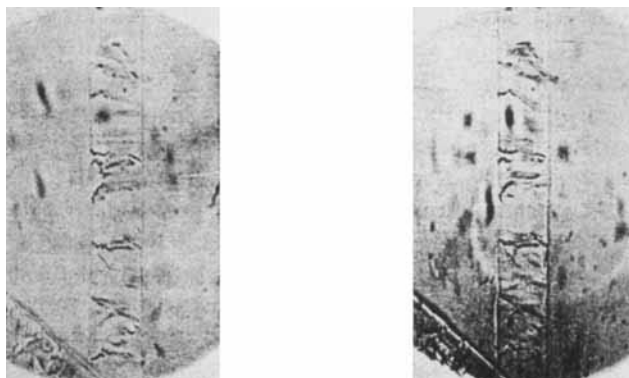


Fig. 1 a.

Mikrophoto.

Fig. 1 b.

Fig. 1. a) Mikrophotographie einer Faser, nachdem ihr Relief durch Veränderung der Wellenlänge des Lichtes so gut wie möglich zum Verschwinden gebracht worden ist. Die äusserst dünne Oberflächenhaut (= primäre Haut), welche die Faser umkleidet, bleibt sichtbar, da sie sich optisch anders verhält als das Faserinnere; sie ist vor allem an den Rissen und Sprüngen, die sie aufweist, deutlich erkennbar. Aufnahme in grünem Licht  $\lambda = 549 \text{ m}\mu$ .

Figur 1. b) Dieselbe Faser bei gleicher Einstellung in etwas kurzwelligerem Licht  $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ .

4. Verschieden dichte Cellulose. Die Primärhaut bildet nicht die einzige mikroskopische Inhomogenität der Faser; denn diese besteht ausserdem aus Schichten mit von aussen nach innen abnehmender Dichte und zunehmender Durchtränkbarkeit<sup>1)</sup>. Es scheint, wie wenn bei der Ramie die breiten, bandartigen Fasern<sup>2)</sup> zu einem grösseren Teil aus weniger dichter, leichter durchtränkbarer Cellulose bestehen, da bei ihr das Faserbild in Funktion von  $\lambda$  über ein breites Intervall (oft über  $30 \text{ m}\mu$ ) verschwunden bleibt. Auch bei besonders schmalen Fasern bleibt das Bild oft bei recht verschieden farbigem Licht unsichtbar, so dass man annehmen muss, dass das Verhältnis von Imbibitionsflüssigkeit und Cellulosegerüst sehr zugunsten der ersten verschoben ist.

Alle diese Fehlerquellen machen es notwendig, dass nur kräftig gebaute Fasern zur Untersuchung gelangen, und dass in jeder Flüssig-

<sup>1)</sup> Kerr und Bailey, *J. Arnold, Arboretum* 15, 327 (1934).

<sup>2)</sup> Reimers, H., *Mitt. Forsch.-Inst. Textilstoffe Karlsruhe* 1922, S. 109.

keit durch zahlreiche Messungen ein statistischer Mittelwert gebildet werden muss. Alle Punkte der Fig. 2 und 3 stellen solche Mittel aus mindestens 10 Messungen dar.

#### *Untersuchungsmethode.*

**Material.** Als Untersuchungsmaterial dienten gebleichte Ramiefasern eines Kammzuges der „*Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft*, Emmendingen, Baden“, die über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

**Monochromator.** Zur Variierung der Wellenlänge wurde der neue Monochromator von *Leitz* verwendet, der für mikroskopische Zwecke genügend lichtstark ist. Durch Drehung des Prismas kann das Gesichtsfeld des Polarisationsmikroskopes mit monochromatischem Licht von allen Wellenlängen zwischen 740 und 410  $m\mu$  belichtet werden. Bei Verwendung einer Bogenlampe als Lichtquelle kann die Spaltblende des beleuchtenden Lichtstrahles, der auf das Prisma fällt, bis auf 0,2 mm geschlossen werden, so dass strenge Monochromasie verbürgt ist. Nur im äusseren Rot und im äussersten Blau muss wegen der abnehmenden Lichtintensität die Spalte stärker geöffnet werden. Die Wellenlänge der eingestellten Lichtart ist an einer Trommelskala direkt ablesbar.

**Untersuchungsflüssigkeiten.** Wichtig ist die Wahl geeigneter Einbettungsmedien. Da diese die Faser durchtränken und von ihr z. T. adsorbiert werden, besteht die Möglichkeit, dass zwei verschiedene Flüssigkeitsgemische, die bei der Immersion eines Krystalls dieselben Brechungsindices liefern würden, bei einer Faser vom gleichen Brechungsvermögen nicht identische Werte liefern. Vorläufig kamen drei Flüssigkeitsreihen zur Anwendung, die bereits anderweitig erprobt worden sind: Benzylalkohol/Amylalkohol<sup>1)</sup>, Zimtöl/Amylalkohol<sup>1)</sup> und Chinolin/Glycerin<sup>2)</sup>. Das erste Gemisch hat den Nachteil, dass es nur  $n_o$  zu messen gestattet, während mit den beiden anderen Reihen sowohl der kleine wie der grosse Index der Fasern erfasst werden kann. Trotzdem wurde auch Benzylalkohol mit einbezogen, um frühere Ergebnisse nachzuprüfen. Da der Amylalkohol leichter flüchtig ist als die übrigen Flüssigkeiten, muss im Anschluss an jede Messung der Index des verwendeten Gemisches neu bestimmt werden.

Das Brechungsvermögen der Flüssigkeitsgemische gelangte im Refraktometer von *Abbé* zur Messung. Es liefert den Index  $n_D$  und gestattet zugleich, die Dispersion  $n_D - n_C$  zu berechnen.

**Dispersionskurven.** Für die geplante Untersuchung war jedoch die Kenntnis des Brechungsvermögens der Einschlussmedien

<sup>1)</sup> *Frey, A.*, *Ambromn-Festschrift*, Koll. Beih. **23**, 40 (1926).

<sup>2)</sup> *Diehl* und *van Iterson*, Koll. Z. **73**, 142 (1935).

für alle verschiedenen Wellenlängen notwendig. Es wurden daher die Dispersionskurven der verwendeten Gemische konstruiert. Dies geschah in folgender Weise: Die Dispersionskurven der Ausgangsflüssigkeiten Benzylalkohol ( $n_D^{22} = 1,5390$ ;  $n_F^{22} - n_C^{22} = 0,0173$ ), Zimtöl ( $n_D^{22} = 1,6030$ ;  $n_F^{22} - n_C^{22} = 0,0357$ ) und Chinolin ( $n_D^{25} = 1,6218$ ;  $n_F^{25} - n_C^{25} = 0,0296$ ) wurden mit Hilfe der hier wiedergegebenen Messresultate am Refraktometer und der Daten in *Landolt-Börnstein*<sup>1)</sup> für das Brechungsvermögen der Wellenlängen *C* (rote Wasserstofflinie), *D* (Natriumlinie), *F* (blaue Wasserstofflinie) und *G'* (violette Wasserstofflinie) gezeichnet<sup>2)</sup> und an den Schnittpunkt der Kurve mit der *D*-Linie eine Tangente mit der Dispersion  $n_F - n_C$  als Richtungskoeffizienten gezogen. Durch die Mischung der genannten Flüssigkeiten mit Amylalkohol bzw. Glycerin sinkt die Dispersion. Ihr Wert liefert das Refraktometer. Dieser wird dazu verwendet, eine neue Tangente mit dem kleineren Richtungskoeffizienten zu zeichnen und von ihr aus, durch Auftragung der proportional verkürzten Abstände „ursprüngliche Tangente/Dispersionskurve der Ausgangsflüssigkeit“, die gesuchten Dispersionskurven der verwendeten Flüssigkeitsgemische zu konstruieren. Im roten und blauen Gebiete, wo Richtungstangente und Dispersionskurve stark divergieren, ist diese Methode natürlich nicht mehr genau; die Betrachtungen sollen daher auf das Gebiet zwischen der *C*- und der *F*-Linie beschränkt bleiben. Leider stand kein Refraktometer für Messung in beliebigem monochromatischem Lichte zur Verfügung, um die Dispersionskurven anstatt graphisch experimentell zu bestimmen.

Temperaturkonstanz. Da das Brechungsvermögen aller Flüssigkeiten im Gegensatz zu den festen Körpern einen starken Temperaturgang besitzt, muss das Einschlussmedium genau dieselbe Temperatur besitzen, wenn man in ihm die *Becke'sche* Linie der Faser zum Verschieben bringt und wenn man seinen Index misst. Zu diesem Zwecke arbeitet man vorteilhafterweise mit einem Mikroskopheiztisch für strömendes Wasser, das man zugleich durch die Prismen des Refraktometers von *Abbé* leitet<sup>3)</sup>. Auf diese Weise ist für beliebige Temperaturen die notwendige Temperaturgleichheit verbürgt. In Ermangelung eines solchen Heiztisches wurden die Messungen auf einem Mikroskoptisch mit eingebautem Thermometer vorgenommen und die gefundenen Werte mit denen im Thermometer des Refraktometers verglichen. Die Temperaturfehler, die einige Zehntel- bis einen Grad betragen, wurden in erster Annäherung durch Korrektion der gemessenen Indices mit dem Temperaturkoeffizienten  $-0,0005$  je Grad eliminiert.

<sup>1)</sup> *Landolt-Börnstein*, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Berlin 1923, S. 980.

<sup>2)</sup> Der Dispersionskurve für das verwendete Zimtöl wurden die Daten für Zimt-aldehyd zugrunde gelegt.

<sup>3)</sup> *Emmons, R. C.*, Am. Mineral. **13**, 504 (1928); **14**, 413, 441, 482 (1929).

Versuchsergebnisse.

Dispersionskurven der nativen Cellulose.

Die gefundenen Werte sind in Fig. 2 und 3 wiedergegeben. In Fig. 2 sind die Ergebnisse für das Brechungsvermögen  $n_o$  senkrecht zur Faserachse vereinigt. Es wurde mit den 3 erwähnten Flüssigkeitsgemischen gemessen, und zwar in jedem sowohl sofort nach Immersion der Faser, als auch nach 4- bis 6-tägiger Imbibition. Die Punkte der sich ergebenden 6 Mess-Serien sind durch verschiedene Zeichen in Fig. 2 eingetragen. Es ist daraus ersichtlich, dass sie sich trotz der vorhandenen Streuung deutlich zu verschiedenen

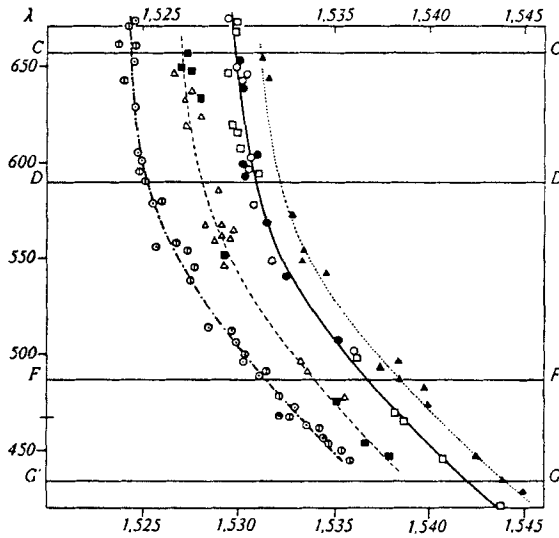


Fig. 2.

Dispersionskurven der Ramiefaser für den ordentlichen Strahl  $n_o$ .

Ordinate: Wellenlänge  $\lambda$  in  $m\mu$ ; Abszisse: Brechungsindex  $n$ .

Kreisförmige Punkte beziehen sich auf das Gemisch Zimtöl/Amylalkohol, quadratische auf Chinolin/Glycerin und dreieckige auf Benzylalkohol/Amylalkohol. Helle Punkte bedeuten Immersion, schwarze dagegen Imbibition.

- Native Cellulose nach Immersion in Zimtöl/Amylalkohol ○ und Chinolin/Glycerin □, sowie Imbibition mit Zimtöl/Amylalkohol ●.
- - - - Native Cellulose nach Immersion in Benzylalkohol/Amylalkohol △ und Imbibition mit Chinolin/Glycerin ■.
- ..... Native Cellulose nach Imbibition mit Benzylalkohol/Amylalkohol ▲.
- · - · Hydratcellulose, gedehnt mercerisiert nach Immersion in Zimtöl/Amylalkohol ○ und ungedehnt mercerisiert, nach Immersion in Zimtöl/Amylalkohol ●.

Dispersionskurven zusammenlagern. Das Zimtöl/Amylalkohol-Gemisch liefert sowohl für Immersion als auch für Imbibition einen einheitlichen Linienzug, auf den auch die Werte für das Chinolin/Glycerin-Gemisch bei Immersion fallen. Das Benzylalkohol/Amyl-

alkohol-Gemisch liefert dagegen ganz andere Werte, und zwar sind diese für Immersion und Imbibition stark verschieden. Wie weit die Wellenlängen-Werte, bei denen das Faserbild vollständig verschwindet, nach den beiden Einbettungsverfahren differieren, geht aus Tabelle 1 hervor, der eine sechsstufige Flüssigkeitsreihe zugrunde liegt. Bei diesem Versuch wurden Fasern, die eine Woche in den Gemischen gelegen hatten, gleichzeitig mit über Pentoxyd aufbewahrten anderen Fasern gemessen. Die gefundenen Werte stellen, wie bereits erwähnt, das Mittel aus je 10 Messungen dar. Die mittleren Fehler sind deshalb relativ gross, da jede Faser sowohl vom kurzwelligen als auch vom langwelligen Lichte her zum Verschwinden gebracht wurde, so dass das ganze Wellenlänge-Intervall von 5 bis maximal 30  $m\mu$ , in welchem das Faserbild unsichtbar oder schwer sichtbar bleibt (s. Fehlerquellen), in den mittleren Fehler eingeht.

Wellenlängen des Lichtes in  $m\mu$ , in welchem das Bild der Faser verschwindet.

Tabelle 1  
Benzylalkohol/Amylalkohol-Gemisch für  $n_0$ . 21,4° C.

Gemisch Nr.	31	32	33	34	35	36
$n_D^{21}$	1,5355	1,5331	1,5300	1,5270	1,5278	1,5227
$n_F^{21} - n_C^{21}$	0,0171	0,0168	0,0165	0,0163	0,0164	0,0162
Immersion . .	721 ± 3,8	712 ± 7,4	635 ± 6,6	545 ± 6,6	564 ± 2,6	495 ± 3,6
Imbibition . .	653 ± 4,9	645 ± 5,5	573 ± 6,3	482 ± 3,1	498 ± 4,1	437 ± 3,9
Differenz . . .	68 ± 6,2	67 ± 9,2	62 ± 9,1	63 ± 7,3	66 ± 3,7	58 ± 5,3

Tabelle 2  
Zimtöl/Amylalkohol-Gemisch für  $n_0$ . 23,0° C.

Gemisch Nr.	13	14	15	16	17
$n_D^{22}$	1,5368	1,5315	1,5292	1,5263	1,5247
$n_F^{22} - n_C^{22}$	0,0217	0,0215	0,0213	0,0210	0,0208
Immersion . .	691 ± 3,2	596 ± 6,0	576 ± 4,0	543 ± 2,4	501 ± 3,6
Imbibition . .	696 ± 4,9	598 ± 4,6	568 ± 3,2	539 ± 2,4	507 ± 3,0
Differenz . . .	-5 ± 6,4	-2 ± 5,5	+8 ± 5,1	+4 ± 3,3	-6 ± 4,7

Zum Vergleich ist in Tabelle 2 eine analoge Mess-Serie für Zimtöl/Amylalkohol ausgeführt, die an Hand der Fehlerberechnung deutlich zeigt, dass im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Benzylalkohol durch die Durchträngung mit dem Zimtölgemisch keine Veränderung der Lichtbrechung hervorgerufen wird.



Dagegen zeigt sich im Chinolin/Glycerin-Gemisch wiederum eine Verschiebung der Dispersionskurve, wenn man die Fasern imbibiert. Die Kurve fällt ungefähr mit derjenigen für das Benzylalkohol/Amylalkohol-Gemisch bei Immersion zusammen. Dies ist jedoch eine ganz zufällige Übereinstimmung, da es sich im einen Falle um eine „Imbibitionskurve“, im andern dagegen um eine „Immersionsskurve“ handelt.

Aus der Untersuchung geht hervor, dass der Cellulose kein definiertes Brechungsvermögen zukommt, sondern dass dieses vom Lösungsgemisch, in welchem man es misst, abhängig ist. Theoretisch sollte bei Imbibition immer derselbe Wert herauskommen; aber dies ist offenkundig nicht der Fall. Man muss dies wohl so erklären, dass die Cellulose die beiden Komponenten aus dem Gemisch im allgemeinen nicht im gleichen Verhältnis, wie sie in der Lösung vorliegen, adsorbiert. Für das Zimtöl/Amylalkohol-Gemisch scheint dies allerdings der Fall zu sein, da Immersion und Imbibition dieselbe Kurve liefern. Beim Chinolin/Glycerin-Gemisch wird jedoch vermutlich mit der Zeit das Glycerin bevorzugt, und da das verwendete Glycerin ( $n_D = 1,454$ ) einen viel tieferen Brechungsindex besitzt als das Chinolin, muss dann der Mischkörper Faser/adsorbiertes Glycerin ein niedrigeres Brechungsvermögen besitzen. Schwieriger sind jedoch die Verhältnisse beim Benzylalkohol zu deuten. Die Immersion liefert ein viel niedrigeres Brechungsvermögen als die Imbibition, das ausserdem wesentlich tiefer liegt als bei Immersion mit Zimtöl. Wenn Benzylalkohol und Amylalkohol bei der Immersion ähnlich absorbiert werden wie das Gemisch Zimtöl/Amylalkohol, ist die Depression verständlich, da Benzylalkohol ( $n_D = 1,539$ ) viel schwächer lichtbrechend ist als Zimtöl ( $n_D = 1,603$ ). Damit die Dispersionskurve beim Imbibitionsversuch jedoch so weit nach rechts wandert (s. Fig. 2), müsste dann mit der Zeit die Adsorption von Benzylalkohol auf Kosten des Amylalkohols zunehmen. Dies ist allerdings nicht so leicht einzusehen, da es sich in beiden Fällen um Alkohole handelt. Da jedoch bereits *Möhring*<sup>1)</sup> festgestellt hat, dass der Benzylalkohol sehr langsam in die Faser eindringt, liegt es durchaus im Bereiche der Möglichkeit, dass der Benzylalkohol, der in den verwendeten Gemischen in viel grösserer Konzentration zugegen ist als der Amylalkohol, diesen mit der Zeit verdrängt. Immerhin ist der Befund hier also nicht so einfach wie beim Chinolin/Glycerin-Gemisch, wo das Glycerin als dreiwertiger Alkohol bei der Adsorption gegenüber Chinolin zweifellos bevorzugt wird.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen geht aus der Dispersionskurve für  $n_a$  (Fig. 3) hervor. Hier liefert nämlich das Chinolin bei

---

<sup>1)</sup> *Möhring, A.*, Diss. Jena 1922, S. 15—17. Sonderdr. aus *Wiss. und Ind.* 1, 68—70 (Hamburg 1922).

Immersion und Imbibition dieselben Werte. Der Brechungsindex des Chinolins ( $n_D = 1,622$ ) stimmt praktisch mit der Cellulosefaser ( $n_D = 1,599$ ) überein, so dass dem Gemisch nur Spuren von Glycerin zugesetzt werden müssen, und diese genügen offenbar nicht, um bei der Imbibition das Brechungsvermögen der Faser zu senken.

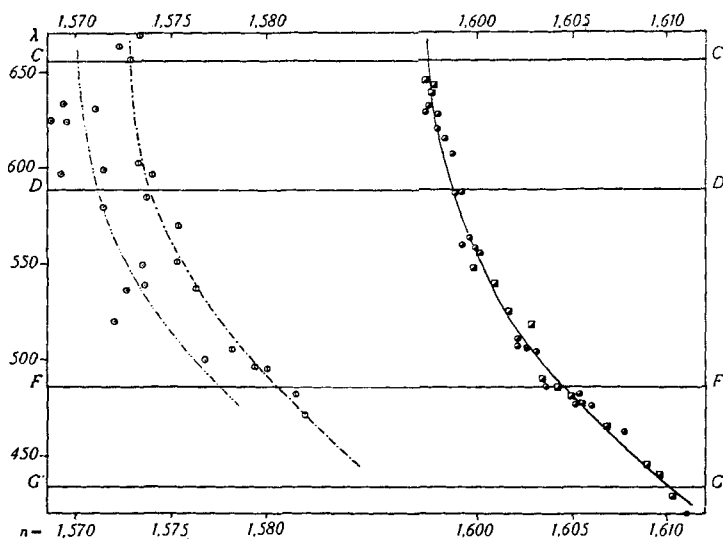


Fig. 3.

Dispersionskurven der Ramiefaser für den ausserordentlichen Strahl  $n_a$ .

Ordinate: Wellenlänge in  $\mu$ ; Abszisse: Brechungsindex  $n$ .

Kreisförmige Punkte beziehen sich auf das Gemisch Zimtöl/Amylalkohol, quadratische auf Chinolin/Glycerin.

- Native Cellulose in Zimtöl/Amylalkohol, Mittelwerte aus Immersion und Imbibition  $\circ$ , und in Chinolin/Glycerin, Mittelwerte aus Immersion und Imbibition  $\square$ .
- - - - Hydratcellulose, gedehnt mercerisiert nach Immersion in Zimtöl/Amylalkohol  $\circ$ .
- · - · - Hydratcellulose, ungedehnt mercerisiert, nach Immersion in Zimtöl/Amylalkohol  $\circ$ .

Die Übereinstimmung der Werte für Immersion und Imbibition ist so gross, dass sich die Punkte wegen der geringen Streuung (s. Fehlerquellen unter 2) auf der graphischen Darstellung teilweise überdeckten. Es sind daher die Mittelwerte aus Imbibition und Immersion eingetragen worden. Auch für die erhaltenen Werte der Zimtöl/Amylalkohol-Serien musste wegen der Übersichtlichkeit diese Vereinfachung vorgenommen werden. Die Punkte für  $n_a$  der nativen Cellulosefaser auf Fig. 3 stellen daher die Mittelwerte von je 20 Messungen dar.

### Dispersionskurven der Hydratcellulose.

*Preston*<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass bei der Mercerisierung der Cellulose das Brechungsvermögen sowohl für den grossen als für den kleinen Index fällt. Es wurde nun geprüft, ob dabei die Dispersion unverändert bleibt. Ramiefasern wurden nach den Angaben von *Preston* mit 18-proz. Natronlauge bei 21° mercerisiert, dann mit destilliertem Wasser ausgewaschen, darauf mit 0,5-proz. Essigsäure behandelt, wieder ausgewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und schliesslich im Pentoxyd-Exsikkator aufbewahrt. Um bei der Mercerisierung eine Desorientierung des Micellargefüges zu verhüten, müssen die Fasern in gedehntem Zustande in Hydratcellulose umgewandelt werden. Zu diesem Zwecke wurden Einzel Fasern, mit 3 g Gewicht belastet, über einen Objektträger gespannt und mit Lanolinkitt (4 Teile Kolophonium + 1 Teil Lanolin) an 2 Punkten befestigt. Die Mercerisierung dieser Präparate erfolgte in Objektträger-Waschschalen, wie sie in der Zytologie Verwendung finden.

Die Dispersionskurven der so gewonnenen Hydratcellulose sind in Fig. 2 und 3 durch strichpunktierte Linienzüge wiedergegeben. Gemessen wurde mit dem Zimtöl/Amylalkohol-Gemisch nach der Immersionsmethode. Die Dispersionskurve für  $n_o$  ist gegenüber der Zimtölkurve für native Cellulose um  $5\frac{1}{2}$  Einheiten der 3. Stelle nach links verschoben; für  $n_a$  ist die Verschiebung jedoch viel beträchtlicher, denn sie beträgt 15 solche Einheiten. Die Dispersion hat sich dabei nicht wesentlich geändert. Wenn die Fasern ungedehnt mercerisiert werden, liefern sie für  $n_o$  Punkte, die nur unwesentlich neben die Dispersionskurve der gedehnten Hydratcellulosefasern fallen. Für  $n_a$  ergeben sich dagegen viel tiefere und äusserst schwankende Werte. Wenn die ungestörten Gitterbereiche der Micellarstruktur<sup>2)</sup> bei der Mercerisierung nur innerhalb Tangentialebenen streuen, ist dieses Verhalten verständlich, da so nur der Index parallel zur Faserachse sinkt. Offenbar ist jedoch die Streuung bei verschiedenen Fasern ganz verschieden ausgefallen, so dass keine übereinstimmenden Werte erhalten werden konnten. Die Dispersionskurve für ungedehnte Hydratcellulose in Fig. 3 ist denn auch nur der Vollständigkeit halber eingezeichnet worden; je nach dem Quellungsgrade bei der Mercerisation wird ihre Lage eine ganz verschiedene sein.

#### *Diskussion der Ergebnisse.*

Die Dispersionskurven lassen aus der graphischen Darstellung die Brechungsindices der verschieden behandelten Fasern für  $C$ ,  $D$

<sup>1)</sup> *Preston*, *J. M.*, *Faraday* **29**, 65 (1932).

<sup>2)</sup> *Frey-Wyssling*, *A. Protoplasma* **25**, 261 (1936).

und  $F$  ablesen. Sie sind im folgenden zusammengestellt; die 4. Stelle ist wegen der Streuung der Punkte, mit denen die Kurven konstruiert werden, nicht absolut sicher.

**Tabelle 3**  
Faserindices bei Immersion mit Zimtöl/Amylalkohol bei 22° C.

Native Faser	Brechungsindices			Dispersion
	$n_C$	$n_D$	$n_F$	$n_F - n_C$
Ausserordentlicher Strahl . $n_a$	1,5974	1,5987	1,6043	0,0074
Ordentlicher Strahl . . . . $n_o$	1,5298	1,5309	1,5368	0,0070
Doppelbrechung . . . . . $\Delta n$	0,0676	0,0678	0,0680	$\frac{\Delta n_F}{\Delta n_C} = 1,0104$
Merzerisierte Faser (gedehnt)	$n_C$	$n_D$	$n_F$	$n_F - n_C$
Ausserordentlicher Strahl . $n_a$	1,5728	1,5738	1,5805	0,0077
Ordentlicher Strahl . . . . $n_o$	1,5243	1,5251	1,5315	0,0072
Doppelbrechung . . . . . $\Delta n$	0,0485	0,0487	0,0490	$\frac{\Delta n_F}{\Delta n_C} = 1,0103$

Die gefundene Dispersion der Cellulose liegt zwischen 0,007 und 0,008. In Anbetracht der geringen Messgenauigkeit, die erreicht worden ist, sind die Dispersionen für native und Hydratcellulose kaum voneinander verschieden. Sie besitzt einen ähnlichen Wert wie Gips (für  $n_o$  0,0080, für  $n_a$  0,0078) und Quarz (für  $n_o$  0,0080, für  $n_a$  0,0078), welche Mineralien jedoch 7- bis 8-mal weniger doppelbrechend sind. Es ist bemerkenswert, dass die Cellulose trotz ihrer hohen Doppelbrechung (0,068) und dem relativ hohen Werte von  $n_a$  in der Nähe von 1,60 eine so kleine und vollkommen normale Dispersion aufweist.

Die Dispersion der Doppelbrechung

$$\frac{n_{a_F} - n_{o_F}}{n_{a_C} - n_{o_C}}$$

ist praktisch gleich eins, was mit den normalen Interferenzfarben von nativen und Kunstseide-Fasern im Einklang steht. Mit dem Kompensator von *Eringhaus* wurden bei Ramiefasern, Viskose-seide und Cellophan<sup>1)</sup> für die Dispersion der Doppelbrechung ganz ähnliche Werte zwischen 1,01 und 1,03 gefunden. Es scheint also, dass das Ergebnis älterer orientierender Messungen<sup>2)</sup>, die für Cellulose eine schwach unternormale Dispersion der Doppelbrechung zwischen 0,98 und 1,00 lieferten, etwas zu tief ausgefallen ist.

<sup>1)</sup> Produkt der „La Cellophane“.

<sup>2)</sup> *Ambrohn, Hans*, Diss. Jena 1914.

Während die Dispersion von nativer und Hydrat-Cellulose praktisch übereinstimmen, geht das Brechungsvermögen bei der Mercerisation stark zurück, das heisst, die Dispersionskurven verschieben sich, ohne ihre Neigung wesentlich zu ändern, nach links. Die Senkung der Lichtbrechung kann durch den röntgenometrischen Befund erklärt werden<sup>1)</sup>, nach welchem die Hydratcellulose ein weniger dicht gepacktes Krystallgitter besitzt als die Cellulose ( $a:b:c = 8,1:10,3:9,1$  gegenüber  $8,3:10,3:7,9$ ). Mit der Auflockerung des Gitters geht also auch eine beträchtliche Abnahme der optischen Dichte parallel, was für die Unterscheidung von nativer und mercerisierter Cellulose von grosser praktischer Bedeutung ist.

Die gefundenen absoluten Werte für das Brechungsvermögen der verwendeten Ramie-Cellulose stimmen nicht gut mit früheren eigenen Werten und denen anderer Autoren überein (Tab. 4).

Tabelle 4  
Brechungsindices der Ramie-Cellulose nach verschiedenen Autoren.

Ramiefasern	Frey <sup>2)</sup> (1926)	Preston <sup>3)</sup> (1932)	Kanamaru <sup>4)</sup> (1934)	M. Meyer <sup>5)</sup> (1935)	diese Arbeit (1936)
$n_{a_D}$ . . .	1,595	1,596	1,596	1,596	1,599
$n_{o_D}$ . . .	1,533	1,528	1,528	1,530	1,531
$\Delta n_D$ . . .	0,062	0,068	0,068	0,067	0,068

Die Unterschiede können durch verschiedene Ursachen bedingt sein. Die wichtigste Rolle spielt wohl die Wahl der Messflüssigkeit. Der hohe Wert für  $n_o$  in der ersten Kolonne (1,533) ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass er durch Imbibition mit Benzylalkohol gewonnen worden ist. Wie Fig. 2 zeigt, liefert dieses Verfahren für  $n_o$  tatsächlich Werte von dieser Grössenordnung. Eine weitere Quelle von Unstimmigkeiten liefert die Vorbehandlung der Fasern. Diese ist jedoch für die Daten der 3 letzten Kolonnen genau gleich, da in allen drei Fällen Fasern vom selben gebleichten Ramie-Kammzug der *Ersten Deutschen Ramie-Gesellschaft*, Emmendingen, verwendet worden sind. Es wurde jedoch bisher nicht auf peinliche Übereinstimmung der Temperatur des Mikroskopisches mit derjenigen der Refraktometerprismen geachtet. Temperaturunterschiede von 2° C haben Änderungen von einer Einheit in der 3. Dezimale nach dem Komma zur Folge. Schliesslich besteht noch die Möglichkeit, dass der Oxycellulosegehalt des Kammzuges durch

<sup>1)</sup> Meyer und Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930.

<sup>2)</sup> Frey, A., Ambronn-Festschrift, Koll. Beih. 23, 40 (1926).

<sup>3)</sup> Preston, J. M., Faraday 29, 65 (1932).

<sup>4)</sup> Kanamaru, K., Helv. 17, 1047 und 1425 (1934).

<sup>5)</sup> Meyer, Madeleine und Frey-Wyssling, Helv. 18, 1428 (1935).

ungeeignete Aufbewahrung am Sonnenlichte im Laufe der Jahre etwas zugenommen hat. Nach den Messungen von *Kanamaru*<sup>1)</sup> steigt das Brechungsvermögen bei Oxydation der Cellulose. Durch Natriumhypochlorit behandelte Ramiefasern mit einer Kupferzahl von nur 0,5 weisen bereits Indices von  $n_a = 1,599_3$  und  $n_o = 1,529_4$  auf, die befriedigend mit unseren Werten übereinstimmen.

Für die mercerisierte Cellulose ergibt sich qualitativ völlige Übereinstimmung mit dem Befunde von *Preston*<sup>2)</sup>; dagegen fallen die absoluten Werte wiederum verschieden aus (Tab. 5).

**Tabelle 5**  
Brechungsindices von nativer und mercerisierter Ramie-Cellulose.

Ramiefasern	diese Arbeit			nach <i>Preston</i> <sup>2)</sup>		
	$n_{aD}$	$n_{oD}$	$\Delta n_D$	$n_{aD}$	$n_{oD}$	$\Delta n_D$
Cellulose nativ . . . . .	1,599	1,531	0,068	1,596	1,528	0,068
Hydrat- { gedehnt mercerisiert .	1,574	1,525	0,049	1,571	1,517	0,054
Cellulose { ungedehnt mercerisiert	1,571	1,525	0,046	1,556	1,518	0,038

Die Indices für gedehnte Hydratcellulose liegen entsprechend den grösseren Ausgangswerten etwas höher. Merkwürdig ist der grosse Unterschied für die  $n_o$ -Werte. Bei den ungedehnt mercerisierten Fasern von *Preston* sind, wie aus dem tieferen Wert für  $n_a$  und dem kleineren Wert der Doppelbrechung hervorgeht, die Zellwände offenbar viel stärker desorientiert worden als bei unserem Versuche. Interessanterweise ist in beiden Fällen der Index  $n_o$  unabhängig davon, ob gedehnt oder ungedehnt mercerisiert wird. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die Desorientierung des Micellargefüges nicht nach allen Richtungen des Raumes, sondern vornehmlich in tangentialer Richtung, also parallel zur Oberfläche der Fasern erfolgt<sup>3)</sup>.

Da sich die vorliegende Arbeit vornehmlich das Studium der Dispersion als Ziel gesetzt hatte, wurden die erwähnten Unstimmigkeiten mit den von anderen Autoren gefundenen absoluten Werten der Indices nicht weiter verfolgt; denn wie aus Tabelle 6 hervorgeht, ist die Dispersion von ihnen unabhängig.

Es ist offenbar unmöglich, die Brechungsindices der krystallisierten Cellulose wie bei undurchdringbaren Krystallen einwandfrei zu messen. Einer vollständigen optischen Homogenisierung, wie sie durch die Imbibition angestrebt wird, stellt sich das selektive Adsorptionsvermögen der Cellulose gegenüber den verschiedenen Komponenten hindernd entgegen. Dafür ist mit der auf micellar-gebaute Kolloide angewandten Bestimmungsmethode des Brechungsvermögens in Licht mit veränderlicher Wellenlänge ein neuartiges

<sup>1)</sup> *Kanamaru, K.*, *Helv.* 17, 1066 (1934).

<sup>2)</sup> *Preston, J. M.*, *Faraday* 29, 65 (1932).

<sup>3)</sup> *Frey, A.*, *Ambrohn-Festschrift*, Koll. Beih. 23, 40 (1926).

Verfahren gefunden worden, die Adsorptionsverhältnisse in Cellulose und anderen hochpolymeren Verbindungen optisch zu untersuchen.

Tabelle 6

Dispersion der Ramiefaser in verschiedenen Messflüssigkeiten für  $n_D$ . 21—23° C.

Einschluss- medium	Benzylalkohol/ Amylalkohol	Zimtöl/Amylalkohol	Benzylalkohol/ Amylalkohol
		Immersion und Imbibition	Imbibition
Art des Einschlusses	Immersion	Imbibition	Imbibition
$n_C$ . . . . .	1,5270	1,5298	1,5138
$n_D$ . . . . .	1,5280	1,5309	1,5321
$n_F$ . . . . .	1,5340	1,5368	1,5388
$n_F - n_C$ . . . . .	0,0070	0,0070	0,0070

Es eröffnet sich hier ein weites Untersuchungsfeld; denn es ist nun möglich, festzustellen, welche Stoffe als Komponenten eines Lösungsgemisches beim Imbibitionsversuch das Brechungsvermögen der Cellulosefaser im Vergleich zum Immersionsverfahren verändern und sich so als selektiv adsorbierbar erweisen.

*Zusammenfassung.*

Die Methode der Brechungsindex-Messung mit Licht von veränderlicher Wellenlänge wird zur Untersuchung der Lichtbrechung und der Dispersion von Fasern herangezogen. Es zeigt sich, dass der Faser kein genau definiertes Brechungsvermögen zukommt, sondern dass dieses von den verwendeten Messflüssigkeiten abhängig ist. Bei Imbibitionsversuchen mit Gemischen von Glycerin oder Benzylalkohol mit anderen Flüssigkeiten scheinen diese Alkohole, wie aus der Veränderung der Lichtbrechung geschlossen wird, im Laufe der Zeit in der Faser angereichert zu werden. Das Verfahren kann daher zur optischen Verfolgung von Adsorptionsvorgängen Dienste leisten.

Die Dispersion  $n_F - n_C$  ist für native Cellulose und Hydratcellulose kaum verschieden: alle gefundenen Werte liegen zwischen 0,0070 und 0,0077. Die Dispersion der Doppelbrechung beträgt für beide Cellulosearten 1,01. Dagegen ist das Brechungsvermögen der beiden Cellulosearten stark verschieden. Die  $n_D$ -Werte der nativen Ramiecellulose liegen für den ausserordentlichen Strahl über 1,596 und für den ordentlichen Strahl über 1,528, für mercerisierte Ramiecellulose dagegen unter 1,574 bzw. 1,525. Die Doppelbrechung  $n_a - n_o$  sinkt bei der Mercerisation von 0,068 auf 0,049. Es besteht daher die Möglichkeit, mercerisierte Cellulosefasern von nativen optisch zu unterscheiden. Der Abfall des Brechungsvermögens steht im Einklang mit der Ausweitung des Krystallgitters bei der Umwandlung der Cellulose in Hydratcellulose.

Pflanzenphysiologisches Institut der Eidgen. Techn.  
Hochschule Zürich (Direktor: Prof. Dr. P. Jaccard).