

Die Sorption von Joddampf durch Faserstoffe

1. Mitteilung: Pflanzenfasern

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1933)

1. Einleitende Bemerkungen.

In einer vorangehenden Arbeit¹ haben wir die *Sorption des Joddampfes durch anorganische Stoffe* studiert. Die Untersuchung wurde nunmehr auf *Sorbentien pflanzlicher Herkunft* ausgedehnt, worüber im folgenden berichtet werden soll².

Das Verhalten der Faserstoffe gegen Jodlösungen ist wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen³. In Verbindung mit Chlorzink oder mit Schwefelsäure dient das Jod als Reagens auf Zellulose⁴ und leistet es wertvolle Dienste bei der Untersuchung pflanzlicher Fasern⁵. Die Einwirkung des *dampfförmigen* Jodes auf die pflanzlichen Fasern ist aber unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Als ein Ergebnis unserer Untersuchung kann indes vorweggenommen werden, daß sie qualitativ und quantitativ anders verläuft, als die der oben erwähnten Lösungen.

Bemerkenswert erscheint der Umstand, daß man durch die Anwendung des Joddampfes das *Verhalten der ursprünglichen und unveränderten Fasern* erfassen kann, was für die zumindest stark quellend wirkenden Mittel Chlorzinkjod und Jodschwefelsäure nicht gilt.

¹ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 99, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 309.

² Es sei schon an dieser Stelle betont, daß bei den zu beschreibenden Verhältnissen auch die *Kapillarkondensation* als maßgebender Faktor anzusehen ist. Da die Trennung beider Erscheinungen aber nicht immer durchzuführen ist, soll der Ausdruck „Sorption“, der allgemeineren Inhaltes ist, beibehalten werden.

³ HÜBNER, Journ. Chem. Soc. London 91, 1907, S. 1072; W. SCHELLENS, Arch. Pharmaz. 243, 1905, S. 617.

⁴ Vgl. z. B. K. HESS, Chemie der Zellulose, Leipzig 1928, S. 246.

⁵ Vgl. z. B. P. HEERMANN und A. HERZOG, Textiluntersuchungen, Berlin, 1931, S. 118.

2. Versuchsanordnung.

Ebenso wie bei unseren früheren Untersuchungen setzten wir auch die Faserstoffe der Einwirkung einer bei Zimmertemperatur mit Jod gesättigten Atmosphäre aus, indem wir sie in einen mit Jod beschickten Exsikkator brachten, wobei wir wieder auf Evakuierung verzichteten. Die Jodsorption gab sich dabei an der Färbung der Fasern zu erkennen. Quantitativ wurde sie durch Titration der mit Toluol-Schwefelkohlenstoff versetzten Proben mit $n/100$ Thiosulfatlösung erfaßt.

Die relative *Luftfeuchtigkeit* erwies sich als ein Faktor, der auf den Verlauf der Sorption von wesentlichem Einflusse ist. Daher wurden die Versuche stets gleichlaufend a) in einer durch Schwefelsäure getrockneten und b) in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgeführt. Wasser und Schwefelsäure, die zur Füllung der Exsikkatoren dienten, wurden zuvor mit Jod gesättigt.

Die *Sorptionsgeschwindigkeit*, worunter hier die Geschwindigkeit des unzerlegten Gesamtvorganges einschließlich der Verdrängung der adsorbierten Luft durch Jod verstanden werden soll, ist, wie wir dies auch an anorganischen Sorbentien beobachteten, recht gering. Wir konnten uns davon überzeugen, daß bei Raumtemperatur der Sorptionsvorgang auch nach einigen Wochen noch nicht beendet ist. Gerade der langsame Verlauf des Vorganges ermöglicht es aber, kennzeichnende Unterschiede im Verhalten der einzelnen Fasern festzustellen, die nur in den vom Sorptionsgleichgewicht noch entfernten Stadien zum Ausdruck kommen.

Um den Sorptionsvorgang zu beschleunigen, bedienten wir uns wie früher des Mittels, das *Sorbens mit Jod zu erhitzen*. In ein unten geschlossenes Glasröhrchen wurde etwas festes Jod gebracht und über dieses ein Faserbausch geschoben. Das Röhrchen wurde sodann oben zu einer Kapillare ausgezogen und in ein Paraffinölbad eingesenkt. Nach dem dieses eine Temperatur von 100° angenommen hatte, wurde die kapillare Spitze zugeschmolzen und die Badtemperatur bis auf 120 — 130° gesteigert. Wie Blindversuche zeigten, vertragen die untersuchten Fasern eine kurze Erhitzung auf 130° ohne merkliche Schädigung⁶.

Die *Farbe der Sorbate* wurde in der bekannten Weise durch Bestimmung der Farbzeichen nach WILHELM OSTWALD gekennzeichnet.

⁶ Vgl. auch HESS, l. c., S. 530.

Um die Fasern nach Möglichkeit in einer Ebene auszubreiten und gleichzeitig um die Jodverflüchtigung während der Messung hintanzuhalten, wurden die Proben zwischen zwei Glasplatten gepreßt. Der Glanz gewisser Fasern (z. B. von Kapok) macht sich leider störend geltend.

Sowohl die *Farbangaben* als auch die angeführten *Jodgehalte* sind im allgemeinen nur als Vergleichswerte aufzufassen. Sie sind nicht streng reproduzierbar, was einerseits in der Art des Versuchsmaterials (Naturstoffe!), andererseits in der Methodik begründet ist. Immerhin kommen die Unterschiede, die hier festgehalten werden sollen, durch die mitgeteilten Werte gut zum Ausdruck.

3. Übersicht über das Verhalten verschiedener Fasern gegen Joddampf.

Tab. 1 ermöglicht einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse. Die Angaben gelten für eine Einwirkungsdauer von 48 Stunden.

Tabelle 1.

Nr.	Faserart	a) Trockene Atmosphäre			b) Feuchte Atmosphäre		
		Farbe	Farb- zeichen	Jod- geh.	Farbe	Farb- zeichen	Jod- geh.
1	Baumwolle	hellgelbbraun	1·1 <i>fc</i>	0·09	rötlichbraun	4·75 <i>ri</i>	0·96
2	Kapok	glänzend braun	2·3 <i>kd</i>	1·45	{ glänzend } { goldgelb }	3·7 <i>rg</i>	6·13
3	Ramie	rötlichgelb	2·3 <i>le</i>	0·5	blond	3·3 <i>rk</i>	1·01
4	Flachs	graubraun	3·3 <i>pi</i>	2·3	dunkelbraun	3·7 <i>sm</i>	2·84
5	Hanf	graubraun	3·3 <i>pi</i>	—	dunkelbraun	3·7 <i>sm</i>	—
6	Jute	braun	3·8 <i>rk</i>	1·4	{ lebhaft röt- } { lichbraun }	5·3 <i>tg</i>	3·74
7	Sisalhanf	strohgelb	2·5 <i>ne</i>	—	rotbraun	4·1 <i>tn</i>	—
8	Manilahanf	strohgelb	2·5 <i>ne</i>	—	rotbraun	4·9 <i>sk</i>	—
9	Neuseelandflachs .	strohgelb	2·5 <i>ne</i>	—	rotbraun	4·7 <i>sl</i>	—
10	Natronzellstoff, gebl.	hellgelbbraun	2·3 <i>ic</i>	—	dunkelbraun	2·7 <i>sp</i>	—
11	Sulfitzellstoff, gebl.	hellgelbbraun	2·3 <i>ic</i>	—	braun	2·7 <i>kh</i>	—

Anhang zu Tab. 1: *Akonfaser* und *Pappelwolle* verhalten sich ähnlich wie Kapok, *Ananasfaser* und *Raphiabast* ähnlich wie Sisal- und Manilahanf; *Holundermark* färbt sich in der trockenen Jodatmosphäre hellgelbbraun, in der feuchten Atmosphäre dunkelrötlichbraun.

Bemerkungen zu Tab. 1 hinsichtlich des Versuchsmaterials:

1. *Baumwolle*: Zahlreiche Proben verschiedener Herkunft wurden sowohl im rohen Zustand als auch als Karden- und Streckband untersucht. Davon sollen angeführt werden: Sea-Island von St. Vincent, ägyptische Makobaumwolle, indische Surat, amerikanische Baumwolle verschiedener Güte. Nennenswerte Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Sorten waren nicht festzustellen. Für die weiteren Versuche verwendeten wir ein Kardenband der Sorte „fully good middling“, Orleans.

2. *Kapok*: Drei Proben verschiedener Herkunft verhielten sich übereinstimmend.

3. *Ramie*: Drei Proben kotonisierter Ramie, darunter ein Streckband, standen zur Verfügung. Sie färbten sich in der gleichen Weise sowohl im ursprünglichen Zustande als auch nachdem sie mit Azeton gewaschen worden waren. Rohe Ramiefaser färbte sich in der feuchten Jodatmosphäre dunkelbraun.

4. *Flachs*: Mährischer und russischer Flachs (Wasserröste) einerseits, andererseits auch roher, geschwungener und gehechelter Flachs zeigen untereinander wohl gewisse Unterschiede, doch sind diese nicht wesentlicher Art. Die einzelnen Fasern sind meist unregelmäßig, streifenweise gelb und braun gefärbt.

5. Das für Flachs Gesagte gilt auch für *Hanf*. Ungarischer und italienischer Hanf wurde verglichen.

Von den Fasern Nr. 6—9 wurde nur je ein Muster herangezogen.

10. Roher und gebleichter *Natronzellstoff* zeigten das gleiche Verhalten gegen Jod, desgleichen

11. zwei Proben von gebleichtem *Sulfitzellstoff* verschiedener Herkunft.

Hinsichtlich der *Geschwindigkeit der Jodaufnahme* ist zu sagen: Nach einstündiger Einwirkung sind bereits alle Fasern erkennbar gefärbt; weitaus am stärksten *Kapok* (goldgelb) und *Jute* in feuchter Atmosphäre. *Ramie* verhält sich noch in den beiden Versuchsanordnungen gleich. Nach 4 Stunden sind die Unterschiede im allgemeinen schon deutlich zu erkennen, am wenigsten noch bei *Ramie*. Nach Ablauf von 12 Stunden gelten im wesentlichen schon die Farbangaben der Tab. 1.

Quantitativ wurde der zeitliche Verlauf der Jodaufnahme an *Baumwolle* verfolgt. Fig. 1 gibt das Ergebnis wieder. *Baumwolle*, die in einem mit Wasser beschickten Exsikkator gelagert hatte,

färbt sich viel rascher als die lufttrockene. Nach 8 Wochen erscheint die *Baumwolle* in der feuchten Jodatmosphäre bei einem Jodgehalt von 4·7% nahezu schwarz. Mit Jod im zugeschmolzenen

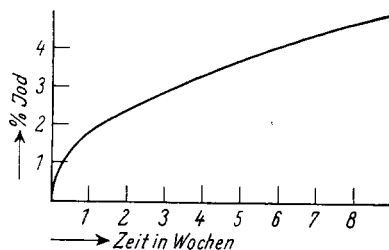


Fig. 1.

Röhrchen auf 120° erhitzt, färben sich *Ramie*, *Flachs*, *Kapok* und *Jute*, was später noch erörtert werden wird, glänzend blaugrau. *Baumwolle* nimmt durch die gleiche Behandlung merkwürdigerweise nur eine satte kastanienbraune Färbung an; Jodgehalt 3·2%.

Vergleicht man die *Jodaufnahme der verschiedenen Fasern*, so findet man, daß *Kapok* und *Jute*, die sich auch am raschesten färben, die höchsten Jodgehalte zeigen, während *Baumwolle* in trockener Jodatmosphäre die hellste Färbung und den geringsten Jodgehalt aufweist.

Alle untersuchten Fasern färben sich in der *feuchten Jodatmosphäre stärker* als in der *trockenen* und nehmen auch in jener mehr Jod auf als in dieser. Die stärksten Unterschiede sind in dieser Hinsicht bei *Baumwolle*, danach bei *Kapok*, *Sisal*, *Manilahanf* und *Neuseelandflachs* zu beobachten, die geringsten bei *Flachs* und *Hanf*.

Abgesehen von dem ähnlichen Verhalten des *Flachses* und des *Hanfes* und der verschiedenen *Blattfasern* (*Sisal*, *Manilahanf*, *neuseeländischer Flachs*) sind die *Farbunterschiede*, die die Fasern im feuchten und trockenen Joddampf zeigen, so kennzeichnend, daß sie zu ihrer Unterscheidung herangezogen werden können. *Ohne Hilfe des Mikroskops kann man in dieser Weise Baumwolle, Ramie, Flachs und Kapok erkennen*. Das ist um so bemerkenswerter, als die gebräuchlichen Jodreagenzien eine Trennung der drei erstgenannten Fasern nicht ermöglichen (*Chlorzinkjod* färbt in allen drei Fällen rotviolett, *Jodschwefelsäure* blau).

Läßt man die mit Jod beladenen Fasern *an der Luft* liegen, so bleichen sie allmählich aus. Hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit der dies vor sich geht, bestehen sowohl zwischen den Faser-

arten als zwischen den nach den beiden Versuchsanordnungen gefärbten Fasern bemerkenswerte Unterschiede.

Baumwolle, in trockener Atmosphäre gefärbt, ist nach 14 Tagen wieder weiß; ebenso verhalten sich *Ramie* und *Zellstoff*. Hat sie aber das Jod aus feuchter Atmosphäre aufgenommen, so bleibt sie nach 8 Wochen noch hellgelbbraun gefärbt, indem sie einige Zehntelprozente Jod zurückhält. Nach derselben Zeit erscheint auch *Kapok* noch glänzend gelblich, *Jute* braun. *Flachs* und *Hanf* haben nach 14 Tagen ihre ursprüngliche Färbung wieder erlangt, wenn sie Jod in trockener Atmosphäre adsorbiert hatten, sind dagegen noch deutlich braun — Hanf mehr als Flachs —, wenn die Jodsorption aus der feuchten Atmosphäre erfolgte. Das gleiche gilt für die Blattfasern.

Angesichts des langsamen Verlaufes der *Jodabgabe* läßt sich noch nicht entscheiden, inwieweit die Fasern Jod dauernd festzuhalten vermögen. In Hinblick auf die Ergebnisse von SCHELLENS⁷ und K. A. HOFMANN⁸ dürfte diese Frage indes zumindest für *Kapok* und *Jute* zu bejahen sein. Es ist bemerkenswert, daß die zuletztgenannten beiden Fasern verholzt sind, da von WEDEKIND und GARRE⁹ gefunden wurde, daß das von Lignin sorbierte Jod nur zum Teil durch Thiosulfat entfernbar ist.

In Ergänzung des früher Gesagten ist nachzutragen, daß die durch *Erhitzen mit Jod* auf 120° im Einschmelzröhrchen glänzend blaugrau gefärbten Fasern ungemein brüchig und mürbe sind (besonders auffallend bei *Kapok*), während die unter gleichen Bedingungen ohne Jod erhitzten Fasern kaum geschwächt erscheinen. Beim Öffnen der Röhrchen nimmt man einen eigenartigen säuerlichen Geruch wahr. Bei der Titration einer *Ramie*probe, die einen Jodgehalt von etwa 10% ergab, zeigte sich, daß die Fasern durch das Thiosulfat nicht vollkommen entfärbt wurden, sondern bräunlich blieben. Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß das Jod sich bei 120° nicht mehr ganz indifferent gegen die *Ramie*-, *Flachs*-, *Jute*- und *Kapok*faser verhält, während die *Baumwolle*

⁷ W. SCHELLENS, l. c. (Anmerkung 2) fand, daß Jodlösung auf reine Zellulose ohne Wirkung ist, aber von *Eriodendron* (= *Kapok*), *Jute* und *Wolle* fixiert wird.

⁸ K. A. HOFMANN führt an, daß mit Jod beladene Zellulosefasern über *Natronkalk* aufbewahrt, alsbald ihr Jod verlieren, wenn sie nicht, wie z. B. *Jute*, *Ramie*, *Flachs* und *Hanf* gerbstoffähnliche, natürliche Beimengungen enthalten. (Sitzb. Ak. Wiss. Berlin 1931, S. 536).

⁹ E. WEDEKIND und G. GARRE, Z. ang. Chem. 41, 1928, S. 107.

(siehe oben) unter denselben Bedingungen chemisch nicht angegriffen wird.

Über die Möglichkeit einer *chemischen Einwirkung des Jodes auf Zellulose* liegen die folgenden Literaturstellen vor: Nach SCHWALBE¹⁰ scheint Jodlösung (bei Raumtemperatur) eine oxydierende Wirkung auf Baumwolle nicht auszuüben. Bei Gegenwart von Alkali wird dagegen Jod unter Bildung von Karboxylgruppen verbraucht. BERGMANN und MACHEMER¹¹ sowie J. HÜBNER und I. V. SINHA¹² beobachteten bei ihren Versuchen über die Adsorption von Jod an Zellulosen Jodoformgeruch beim Titrieren der Lösungen.

4. Das Sorptionsvermögen verschieden präparierter Baumwolle.

Um die Frage zu entscheiden, wieweit die beobachteten *Sorptionerscheinungen* dem Hauptbestandteil der Fasern, der *Zellulose* und wieweit den *Begleitstoffen* eigentümlich sind, wurde das Verhalten verschieden gereinigter und präparierter Baumwolle studiert.

In Hinblick auf das starke Jodbindungsvermögen der *Fette* war zunächst der Fettgehalt der rohen Baumwolle¹³ zu berücksichtigen. Um das Verhalten des Baumwollsamensöles selbst zu prüfen, wurde ein Wattebausch mit diesem Öl getränkt. Er färbte sich im Joddampf in kurzer Zeit rotbraun. Auch an einem durchschnittenen Baumwollsamenschritt, wie an der Färbung kenntlich war, die Jodaufnahme rasch fort.

An Faserproben, die durch *Extrahieren mit Äther und Alkohol* im Soxleth *entfettet* wurden und die sich nun im Gegensatz zu der rohen Baumwolle mit Wasser leicht benetzten, konnte ein Unterschied in bezug auf das Sorptionsvermögen gegenüber der unbehandelten Baumwolle nicht festgestellt werden. — Mit *Azeton* extrahierte Baumwolle färbt sich in der trockenen, nicht aber in der feuchten Jodatmosphäre etwas rascher an.

Demgegenüber wird das Sorptionsvermögen der Baumwolle durch *Kochen mit Alkalien* weitgehend verändert.

¹⁰ Die Chemie der Zellulose, Berlin 1918.

¹¹ H. MARK, Physik und Chemie der Zellulose, Berlin 1932, S. 196.

¹² Journ. Indian Chem. Soc. 42, S. 255; Chem. Centr. IV, 1923, S. 778.

¹³ Er ist allerdings nur gering und beträgt 0·3—0·6%; wahrscheinlich handelt es sich um Baumwollsamensöl.

Wir bedienten uns zur *Entfettung* zweier verschiedener Verfahren: a) *Kochen* mit 2%iger Natronlauge *im Autoklaven*¹⁴ durch 4 Stunden bei 150° und Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion; b) *Kochen* mit einer *Harzseifenlösung*, in der von der Abteilung für Zellulosechemie der Amerikanischen Chem. Gesellschaft empfohlenen Ausführungsart. Beide Behandlungsweisen veränderten das Verhalten der Baumwolle im gleichen Sinne: Raschere Färbung in der trockenen, weit langsamere Färbung in der feuchten Atmosphäre; in diesem Falle zeigt die Farbe der Sorbate einen Stich ins Weinrote, in jenem ist sie schwach rötlichgelb.

Um *vollkommen reine Zellulose* zu erhalten, unterwarfen wir die entfettete Baumwolle noch einer Hypochloritbleiche¹⁵. Das Ergebnis der Bleichung war eine weitere starke Herabminderung der Färbungsgeschwindigkeit in der feuchten Atmosphäre. Ob es sich nur um Unterschiede in der Geschwindigkeit der Jodaufnahme handelt oder um solche des Sorptionsvermögens, könnte erst nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes festgestellt werden; wahrscheinlicher ist das zweite.

Aus dem Verhalten der reinen Baumwollzellulose ergibt sich, daß das *erhöhte Sorptionsvermögen* der Pflanzenfasern in der feuchten Jodatmosphäre der *Wirkung von Nichtzellulosestoffen* zuzuschreiben sein dürfte.

Merzerisierte Baumwolle gewannen wir, indem wir ein Stück unseres Kardenbandes durch 10 Minuten in 24%ige Natronlauge von 12° tauchten, die Lauge abpreßten, mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und abermals mit Wasser wuschen. Um einen möglichen Einfluß der Schwefelsäure auszuschalten, wurde in einem Falle auch nur mit Wasser gewaschen. Die lufttrockene merzerisierte Baumwolle färbte sich in dem mit Jod und Wasser beschickten Gefäße in kurzer Zeit hellgelb, in dem mit Schwefelsäure beschickten gelbbraun (beide Farben deutlich zu unterscheiden!). Nach 24 Stunden ist die Farbe im ersten Falle grünlich. Dieses Verhalten zeigt auch die erst nach dem Bleichen merzerisierte reine Baumwolle.

Filtrierpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 589) färbt sich gleichfalls in der trockenen Jodatmosphäre gelbbraun, in der feuchten anfangs grünlich, später aber rotbraun.

¹⁴ Vgl. F. REINTHALER, Die Kunstseide, Berlin 1926, S. 6.

¹⁵ Vgl. K. HESS, Chemie der Zellulose, S. 228 f.

Die *Grünfärbung* ist in beiden Fällen offenbar als Mischfarbe aus Gelb und Blau aufzufassen und man muß daher annehmen, daß sowohl die merzerisierte Baumwolle als auch das Filtrierpapier einen Anteil enthalten, der bei Gegenwart von Wasser blaue Jodreaktion gibt. Diese Überlegung wird durch die Tatsache gestützt, daß das in trockener Atmosphäre mit Jod beladene Filtrierpapier sich nach dem Befeuchten mit Wasser rasch blau färbt, während der gelbe Anteil mit brauner Farbe in das Wasser übergeht. Die mit Jod beladene *Baumwolle* wird durch Wasser, sobald sie damit benetzt ist, entfärbt.

Zu dem Schlusse, daß das Papier neben Zellulose auch einen durch Jod blau gefärbten Stoff enthält („stärkeähnliches Derivat der Zellulose“) kam schon MYLIUS¹⁶, der fand, daß mit Jodlösung getränktes Papier sich allmählich blau färbt, wenn man Wasser hinzubringt.

Eine Veränderung des Sorptionsvermögens für Jod, und zwar eine Erhöhung, wird schließlich noch durch *Ultraviolettbestrahlung* erzielt. Diese Erscheinung geht parallel mit anderen, durch das Licht verursachten Veränderungen, zum Beispiel der erhöhten Methylenblaufärbung durch die „Photozellulose“¹⁷. *Bemerkenswerterweise wird auch belichtete Schafwolle von Joddampf stärker gefärbt als unbelichtete*, eine Tatsache, die in einer nächsten Abhandlung näher beschrieben werden soll.

5. Die Farbe der Jodsorbate.

Unsere Untersuchung über die *Sorption* von Joddampf *durch anorganische Stoffe*¹⁸ führte zu dem Ergebnis, daß die fast ausnahmslos gelb bis rotbraunen Sorbate die Durchsichtsfarbe dünner Jodsichten zeigen, die entsprechend dem HÄIDINGERSCHEN Gesetz der blauen Oberflächenfarbe komplementär sind. Diese Auffassung ist auch bezüglich der Jodsorbate der nativen Zellulose berechtigt; in trockener Jodatmosphäre konnte in keinem Falle eine andere als die gelbbraune, höchstens rötlichgelbbraune beobachtet werden. *Fig. 2* zeigt die spektrale Remissionskurve mit verschiedenen Jodmengen beladener Filtrierpapiere; die Ähnlichkeit dieser Kurve mit den früher¹⁹ mitgeteilten ist augenfällig. Eine

¹⁶ F. MYLIUS, Ber. D. ch. G. 1895, S. 385.

¹⁷ Vgl. H. KAUFMANN, Meliands Textilber. 7, 1926, S. 617.

¹⁸ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 99, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 309.

¹⁹ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, l. c., S. 313, 316, 323.

weitere Bestätigung unserer Auffassung bilden die Eigenschaften der Jodsorbate, die man durch Erhitzen der Fasern mit Jod im zugeschmolzenen Röhrchen erhält. Die im auffallenden Lichte graublau glänzenden Fasern erscheinen nämlich unter dem Mikroskop, im durchfallenden Lichte betrachtet, gelbbraun. Hier ist also

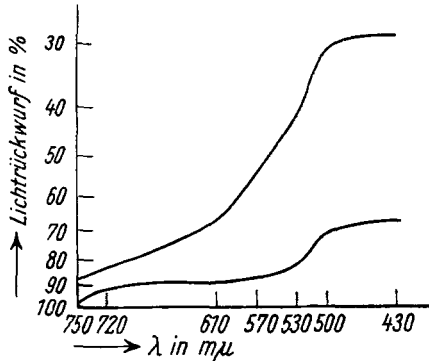


Fig. 2.

an ein und demselben Präparat die *Körper-* und die *Oberflächen-*farbe zugleich zu beobachten. Daß in diesem Falle mit gewissen, durch das Jod bewirkten chemischen Veränderungen zu rechnen ist, scheint von nur untergeordneter Bedeutung; die blaugraue Oberflächenfarbe kann kaum durch eine chemische Bindung des Jodes erklärt werden, denn sie verschwindet im Verlauf der Titration durch Thiosulfat.

*

Von unserem Standpunkte aus ergibt sich, daß eine durch Jod verursachte *Blaufärbung* nicht durch bloße Adsorption zustande kommen kann, sondern daß ein *neues* Moment, wahrscheinlich die Äußerung spezifisch chemischer Kräfte, hinzukommen muß²⁰. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei noch gesagt, daß der überzeugend erbrachte Nachweis des adsorptiven Charakters der blauen Jodstärke²¹ nicht in Frage gestellt werden soll. MYLIUS fand²², daß für die Blaufärbung der Stärke die Gegenwart von Wasser und Jodion notwendig ist²³. Wie wir gezeigt haben, trifft das auch für merzerisierte Zellulose und Filtrierpapier zu

²⁰ Wie dies ja auch von anderen Autoren angenommen wird.

²¹ Vgl. z. B. H. FREUNDLICH, *Kapillarchemie*, Leipzig 1930, I, S. 286.

²² F. MYLIUS, l. c.

²³ Hier sei angeführt, daß sich dementsprechend Stärkepulver in trockener Jodatmosphäre ebenso wie Zellulose *braun* färbt.

(Jodionen sind in der wässrigen Jodlösung zufolge deren Hydrolyse in offenbar ausreichender Menge vorhanden), wodurch auch hier das Mitwirken chemischer Faktoren nahegelegt wird. Zu den Zellulosepräparaten, denen eine blaue Jodreaktion eigentümlich ist, gehören die verschiedenen *Kunstseiden*²⁴ und die Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure und von Chlorzinkjodlösung bestimmter Konzentration auf Zellulose. — HERZFELD und KLINGER²⁵ geben an, daß „Zellulose“ durch $n/10$ -Jodlösung schwarzblau gefärbt wird; aus der Darstellungsvorschrift dieser Autoren geht aber hervor, daß sie ein Präparat verwendeten, das der Viskose-seide entsprach.

Ein Vergleich der angeführten Präparate zeigt, daß es sich durchwegs um „Hydratzellulose“ handelt, und man wird auf Grund der Sorbatfarbe zu dem Schluß geführt, daß sich diese von der nativen Zellulose nicht nur graduell, sondern in wesentlicher Beziehung unterscheiden müssen. Tatsächlich besitzt die Hydratzellulose ein von der nativen Zellulose wenn, auch nur wenig, verschiedenes Kristallgitter²⁶.

Man hat versucht, die Jodfarbe der Polysaccharide durch Unterschiede im Dispersitätsgrade der Präparate zu erklären²⁷, so daß Blau einer relativ grobdispersen, Braunrot einer hochdispersen Verteilung entspräche. Demgegenüber wurde jedoch bereits von anderer Seite geltend gemacht, daß bekannte Beobachtungstatsachen damit nicht im Einklang stehen²⁸ und die Ansicht vertreten, der wir uns anschließen, daß ganz spezifisch organisch konstitutive Verhältnisse, nicht aber der Ballungszustand²⁹, für die blaue Jodfarbe entscheidend sind.

Der von KLINGER und HERZFELD gebrauchte Vergleich mit dem Verhalten kolloider Metalle muß nach unserer Ansicht anders formuliert werden: Nicht der *Dispersitätsgrad* des Polysaccharides, sondern der *des Jodes* (Dicke der adsorbierten Schichte) ist für die Farbe maßgebend. Dann können als Folge der allgemeinen unspezifischen Adsorption aber nur die verschiedenen Abstufungen

²⁴ Vgl. C. SCHWALBE, Die Chemie der Zellulose, Berlin 1918, S. 191, 203.

²⁵ E. HERZFELD und R. KLINGER, Biochem. Ztschr. 107, 1920, S. 276.

²⁶ Vgl. z. B. H. MARK, Physik und Chemie der Zellulose, Berlin 1932, S. 167.

²⁷ HERZFELD und KLINGER, l. c., S. 275.

²⁸ M. SAMEC, Biochem. Ztschr. 113, S. 255.

²⁹ M. SAMEC, E. PEHANI und J. STOJKOVIĆ, Kolloidchem. Beih. 33, 1931, S. 103.

von Braun erklärt werden, wenn man von so hohen Jodkonzentrationen absieht, daß bereits die Oberflächenfarbe des Jodes zur Geltung kommt.

6. Zusammenfassung.

1. Die *Pflanzenfasern nehmen Jod* aus der Dampfphase sowohl in trockener als in feuchter Atmosphäre *auf*, wobei sie sich in recht kennzeichnender Weise färben.

2. In der *feuchten Atmosphäre* nehmen die Fasern *tieferer Färbungen* an und *mehr Jod* auf als in der trockenen.

3. Der starke *Einfluß der Luftfeuchtigkeit* auf das Sorptionsvermögen dürfte durch die Gegenwart von *Nichtzellulosestoffen* bedingt sein.

4. *Extraktion mit organischen Lösungsmitteln verändert das Sorptionsvermögen der Baumwolle nicht* (Alkohol, Äther) *oder nur unbedeutend* (Azeton), *Entfettung mit Alkalien und Bleichung aber stark*.

5. Baumwolle färbt sich *nach Ultraviolettbelichtung stärker* als ursprünglich an.

6. *Filtrierpapier* und *merzerisierte Zellulose* färben sich in feuchter Jodatmosphäre anfänglich *grünlichgrau*.

7. Durch kurzes *Erhitzen der Fasern auf 120° mit Jod* im zugeschmolzenen Röhrchen wird die bei Zimmertemperatur recht geringe Geschwindigkeit der Jodaufnahme erheblich *beschleunigt*. Flachs, Ramie, Jute und Kapok sind nach dieser Behandlung glänzend grau gefärbt, erscheinen aber im durchfallenden Lichte braun. Es ist bemerkenswert, daß ihre Festigkeit zugleich stark vermindert wird.

8. Baumwolle färbt sich unter den gleichen Umständen nur braun und wird mechanisch kaum geschädigt.

9. Im Hinblick auf die Sorbatfarbe ist zusammenfassend zu sagen: *Native Zellulose* wird durch Jod *gelb- bis rötlichbraun* gefärbt, *Hydratzellulose* in trockener Jodatmosphäre ebenso, bei Gegenwart von Wasser dagegen *blau*.

10. Die *braunen Töne* sind als *Durchsichtsfarbe* dünner Jodsichten zu erklären und entsprechen allgemeiner, unspezifischer Adsorption. Die *blaue* Sorbatfarbe ist an die Mitwirkung chemischer Faktoren gebunden und durch noch nicht näher bekannte *spezifische Kräfte* bedingt.