

Kupferverfahrens liegt in den sehr hohen Produktionskosten. Dadurch, daß in jüngster Zeit die Preise für Viscoseseide wesentlich herabgesetzt wurden, ist die Preisspanne zwischen Kupfer- und Viscoseseide erheblich vergrößert worden. Da es außerdem gelungen ist, feinfädige Seide auch nach dem Viscoseverfahren mit beliebigem Glanz zu erzeugen, ist der Vorsprung, den die Kupferseide gegenüber der Viscoseseide in bezug auf die Qualität hatte, zum größten Teil ausgeglichen. Es ist daher, wenn nicht eine wesentliche Verbilligung des Kupferverfahrens erreicht werden kann, fraglich, ob es auf die Dauer konkurrenzfähig bleibt.

#### Nitroverfahren.

Das Nitroverfahren wird in Deutschland seit einigen Jahren nicht mehr durchgeführt. Durch den großen Verbrauch an Nitriersäure und infolge der hohen Preise für die Lösungsmittel ist trotz verbesserter Methoden zur Rückgewinnung eine Rentabilität nicht mehr zu erzielen. Da das Verfahren, das als ältestes Kunstseideverfahren eine geschichtliche Bedeutung hat, auch im Ausland nur noch in sehr geringem Umfange angewandt wird, soll in diesem Fortschrittsbericht nicht auf das Nitroverfahren eingegangen werden.

Das Acetatverfahren soll an anderer Stelle dieser Zeitschrift behandelt werden. [A. 60.]

## Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Plastizierung natürlicher Cellulosefasern<sup>1)</sup>.

Von Professor Dr. KURT HESS, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 8. Mai 1930.)

Die natürlichen Cellulosefasern lassen sich bekanntlich zu einer großen Zahl von Materialien verarbeiten, die sich durch ihre physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften, wie Quellbarkeit, Dehnbarkeit, Elastizität und Festigkeit unterscheiden. Die verschiedenen Kunstseiden, Cellulosefilme und -folien, Massen aus Celluloid, ferner Papier und die aus Papier bereiteten Werkstoffe, wie Vulkantextil, Pertinax und Preßspan, sind wichtige Beispiele dieser Wandelbarkeit, die in ihrer Vielseitigkeit für eine organische Substanz auffällt, und die in den Eigenschaften der Metalle und der Metallegierungen ein Gegenstück findet.

Die Arbeitsgänge, die von der Cellulosefaser zu den genannten Körpern führen, sind im einzelnen verschieden. In allen Fällen läßt sich aber der Arbeitsgang in zwei Hauptphasen gliedern, die für das Wesen dieser Stoffwandlung charakteristisch zu sein scheinen, und von denen die erste Phase in einer Überführung der Cellulose in den plastischen Zustand, die zweite, unmittelbar nachfolgende Phase, in einer mechanischen Bearbeitung der plastischen Masse besteht.

Über das Wesen des plastischen Zustandes von Cellulose ist man nur unvollkommen unterrichtet. Eine Aufklärung hat ein weit über den technischen Rahmen hinausgehendes allgemeines Interesse, weil die Vorgänge, die zu dem plastischen Zustand führen, u. a. auch eng mit den Fragen über die Konstitution der Cellulose verbunden sind, die als ein bedeutender Vertreter der sogenannten hochmolekularen Substanzen seit mehreren Jahren in den Vordergrund der chemischen Forschung gerückt ist, und deren Eigenschaft, in den plastischen Zustand überzugehen, vielfach als der Ausdruck einer besonderen Konstitution aufgefaßt wird.

Sieht man von der Papierherstellung ab, bei der die Plastizierung<sup>2)</sup> im wesentlichen im Holländer durch mechanische Wirkung auf die natürliche Faser bei Gegenwart von Wasser erfolgt, so vollzieht sich dieser Vorgang meistens im Verlauf einer weitgehenden Desorganisation der natürlichen Fasern.

So wird der plastische Zustand bei der Darstellung von Kunstfasern, Filmen und Folien, sowie den genannten kompakten Massen über einen kolloid flüssigen Zustand erreicht, und zwar auf sehr verschiedenem Wege: durch Kupferoxydammoniak, Schwefelkohlenstoff-Alkali oder über die Celluloseester bzw. -äther durch

flüssige und feste organische Stoffe<sup>3)</sup>. Ein wenig anders liegen die Verhältnisse bei der Darstellung der Vulkanfaserarten, indem dort Papier, das zum großen Teil aus natürlichen Fasern bestehen dürfte, nach einer mehr oder weniger oberflächlichen Plastizierung durch Zinkchlorid und dgl. durch eine nachfolgende Verwalzung „verschweißt“ wird. Indessen spielt dieser Vorgang gegenüber den anderen nur eine untergeordnete Rolle. Er dürfte grundsätzlich zu übersehen sein, wenn die viel weiter gehenden Vorgänge bei der Umwandlung der Cellulose zu Kunstfasern usw. geklärt sind.

Die Vorgänge bei der Umwandlung von Cellulose in Kunstfasern, Folien und kompakte Massen gliedern sich bekanntlich je nach dem benutzten Verfahren in mehrere Teilvorgänge. Bei Verwendung wässriger Elektrolyte unterscheidet man den Dispergierungsvorgang und den Abscheidungsvorgang, der im Falle der Verformung zu Kunstfäden im Spinnzylinder erfolgt. Bei Verwendung organischer Flüssigkeiten zur Bereitung des kolloid flüssigen Systems verwendet man die Cellulosefaser in Form ihrer Ester bzw. Äther, so daß neben den Vorgängen der Dispergierung und Fällung (bzw. Regenerierung) auch die Vorgänge der Veresterung und Verätherung der natürlichen Fasern berücksichtigt werden müssen.

Zur Klärung dieser Vorgänge kann man zahlreiche, in den letzten Jahren durchgeführte Untersuchungen heranziehen. Eine Gruppe der Untersuchungen behandelt den Feinbau der Cellulosefasern und seine Änderungen beim Übergang in faserige Derivate. Eine zweite Gruppe umfaßt die Untersuchung der aus ihnen hervorgehenden Lösungen bzw. der Abscheidungsprodukte daraus. Die Bedeutung der zweiten Gruppe für eine exakte Klärung der Vorgänge ist deshalb zweifelhaft geblieben, weil der Zusammenhang der beobachteten Erscheinungen mit dem ursprünglichen Fasermaterial nur schwer zu übersehen ist. Man kann einen großen Teil der auf diesem Gebiet in besonderem Maße hervortretenden Meinungsverschiedenheiten über die Auslegung der Versuche auf den Mangel der Kenntnis jener Vorgänge zurückführen, die sich beim Übergang der festen Faser in die Lösung abspielen.

<sup>3)</sup> Die Besprechung der Vorgänge, die bei der Verformung von Cellulosederivaten durch Temperatursteigerung in Betracht kommen (vgl. A. Eichengrün, Ztschr. angew. Chem. 43, [1930]) wird zurückgestellt. Die unlängst beobachtete Abhängigkeit der Röntgendiagramme von Cellulosederivaten von der Temperatur dürfte für diese Vorgänge Bedeutung haben. (K. Heß u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 1 [1929].)

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des V. d. Ch. am 17. Februar 1930.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu K. Heß und C. Trogus, Naturwiss. 18, 437 [1930].

Im Gegensatz zu normalen Lösungsvorgängen, bei denen es z. B. bei einem kristallinen festen Körper an der Grenzfläche fest-flüssig durch die Wirkung des osmotischen Druckes offenbar sehr schnell zum Zusammenbruch des Gitters des festen Körpers bis zu den Molekülen kommt<sup>4)</sup>, die von dem Lösungsmittel aufgenommen werden, beobachtet man bei Dispergierungsversuchen an Cellulosefasern einen der Dispergierung vorangehenden charakteristischen Zustand, der in einer Volumenzunahme der Faser infolge Aufnahme von Flüssigkeit besteht (Quellung), und der von einer weitgehenden Änderung der physikalischen Eigenschaften der Faser in bezug auf Plastizität, Elastizität und Festigkeit begleitet ist.

Infolge dieser Eigenschaftsänderungen haben die von der natürlichen Faser zu diesem Zustand führenden Vorgänge für das Plastizierungsproblem großes Interesse. In zahlreichen Fällen kann diesem Zustand, den K a t z als „begrenzte Quellung“ bezeichnet, eine Dispergierung („unbegrenzte Quellung“) unmittelbar folgen. Es ist daher zu erwarten, daß die Klärung der Vorgänge im begrenzt gequollenen Zustand, die zunächst besser als die in den Lösungen zugänglich sind, auch ein Verständnis der Verhältnisse in der Lösung und damit auch für die aus den Lösungen absehbaren Massen vermittelt.

In diesem Sinne beziehen sich die im folgenden beschriebenen Versuche auf Vorgänge an natürlichen Fasern und deren faserigen Derivaten, die bei ihrer Berührung mit Flüssigkeiten unter den mildesten Bedingungen spontan ablaufen und die über den Zustand der begrenzten Quellung zu Lösungen führen.

Als Beispiel für die Wirkung eines wässrigen Elektrolyten wird die Einwirkung von ammoniakalischer Kupferlösung, als Beispiel für die Wirkung organischer Flüssigkeiten auf Celluloseester die Einwirkung organischer Flüssigkeiten und Lösungen auf acetylierte und nitrierte Fasern behandelt. Die Vorgänge der ersten Art stehen in enger Beziehung zur Herstellung der sogenannten Kupferseide, die der zweiten Art zur Gewinnung von Celluloseesterseiden und kompakten Massen.

### 1. Die Einwirkung von Kupferamminlösung auf natürliche Cellulosefasern.

Die bisher am häufigsten untersuchte Einwirkung einer wässrigen Elektrolytlösung auf Cellulose ist die von Ätzalkalien, und zwar besonders von Natronlauge (Mercerisation).

Als augenfällige Erscheinungen, die bei der Berührung von Cellulosefasern mit Natronlauge beobachtet werden, sind hervorzuheben: 1. Vergrößerung des Querschnittes (80%<sup>5)</sup>); 2. Verkürzung der Faser (um 20%<sup>6)</sup>); 3. plastische Verformbarkeit und Elastizität der gequollenen Fasern; 4. neben den äußeren Änderungen treten Änderungen der inneren Struktur der Faser auf. Das Röntgendiagramm der Cellulose bildet sich so um, daß nur eine Äquatorialperiode zu beobachten ist; nach dem Auswaschen des Alkalis zeigt sich das bekannte Diagramm der sogenannten Hydrat-cellulose.

Wir haben diese bisher nur schwierig zu übersehenden Vorgänge nicht für Natronlauge, sondern für

Kupferamminhydroxyd untersucht, weil aus früheren polarimetrischen Untersuchungen der damit erzielbaren Lösungen bereits mit großer Wahrscheinlichkeit hervorging, daß die Cellulose mit dieser Base eine charakteristische chemische Verbindung bildet.

Die grundsätzliche Schwierigkeit, daß sich die Faser in Kupferamminhydroxyd so schnell löst, daß man das Übergangsgebiet der Quellung nur schlecht beobachten kann, wurde zusammen mit C. Trogus<sup>7)</sup> dadurch behoben, daß Kupferamminhydroxyd in Gegenwart von Ätzalkalien zur Einwirkung kam, die den Auflösungsvorgang verhindern, ohne daß dadurch die Umsetzung der Faser mit dem Kupfer gestört wird, so daß alle Stadien der Kupferaufnahme und der damit verbundenen äußeren und inneren Änderungen der Faser gut untersucht werden konnten. Das System bietet den besonderen Vorteil, daß infolge eines charakteristischen Bereiches der Löslichkeit der Cellulose auch der Übergang von begrenzter Quellung zur Lösung zugänglich wird.

In Abb. 1 ist das System Cellulose-Kupferamminhydroxyd-Natriumhydroxyd in Form eines Raum-

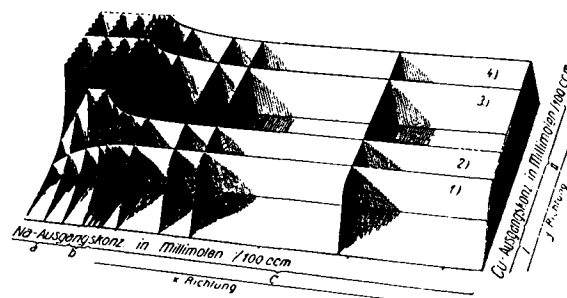


Abb. 1.

diagrammes dargestellt, in dem die x-Achse steigende Mengen Alkali, die y-Achse steigende Kupferkonzentration und die Ordinate die Kupferaufnahme durch die

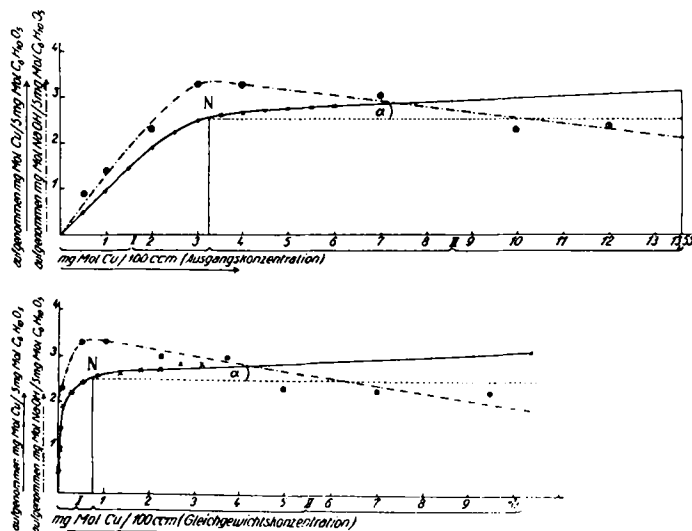


Abb. 2.

Faser (bezogen auf 5 mg Mol  $C_6H_{10}O_5/100 \text{ cm}^3$ ) wiedergibt. Die Varianten sind in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration angegeben, um den Bereich der Lösbarkeit (vgl. a in Abb. 1) zusammen mit dem der Unlösbarkeit darzustellen. Abb. 2 gibt für eine der Kurven der Kupferaufnahme die entsprechende Kurve für die Alkaliaufnahme wieder, wobei es hier nur auf den grundsätzlichen

<sup>4)</sup> Man vgl. dazu die Beobachtungen von W. v. Behren und J. Traube, Ztschr. physikal. Chem. (A) 146, 4 [1930].

<sup>5)</sup> Im Maximum der Quellung bei 17,5 Gew.-% NaOH. Vgl. E. Heuser und R. Bartunek, Cellulosechemie 6, 22 [1926].

<sup>6)</sup> Dieses Maximum der Verkürzung bei 10,5 Gew.-% NaOH. Vgl. C. R. Nodder und R. W. Kinkead, Text.-Inst. 14, 142 [1923].

<sup>7)</sup> K. Heß, C. Trogus und K. Uhl, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 401 [1929]. Vgl. auch C. Trogus und K. Heß, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 1 [1929].

Verlauf dieser Kurve ankommen soll. Bis zum Knickpunkt der Kurve nimmt mit der Kupferaufnahme auch die Alkaliaufnahme zu, um dann bei steigender Kupferausgangskonzentration (bzw. Kupfergleichgewichtskonzentration, vgl. die untere Kurve der Abb. 2) zu fallen, während die Kupferaufnahme langsam zunimmt.

Das Röntgendiagramm der verkupferten Fasern orientiert über die Änderung der Micelle während der Verkupferung. Hierfür wird eine einzelne Kurve des Raumdiagramms herausgegriffen, die in Kurve I (Kupfergleichgewichtskonzentration) bzw. Kurve II (Kupfer-

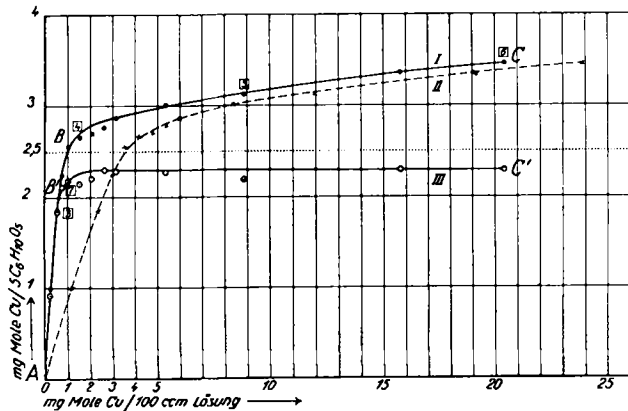


Abb. 5.

ausgangskonzentration) der Abb. 5 wiedergegeben ist. Abb. 3 ist das Röntgendiagramm des Ausgangsmaterials (Ramiefasern). Abb. 4 ist das dem Punkt 3 der Kurve I in Abb. 5 entsprechende Röntgendiagramm; es stellt ein Mischdiagramm von unveränderter Cellulose und einer neuen Verbindung dar. Abb. 6 ist das Röntgendiagramm am Knickpunkt der Kurve (entsprechend Punkt 4 von Kurve I in Abb. 5); es läßt das Cellulosedigramm nicht mehr erkennen, sondern nur noch das der neuen Verbindung. Wir nennen diese Verbindung Kupferalkaliverbindung I, ihr entspricht der am Knickpunkt gefundene Kupfergehalt (annähernd  $1\text{Cu} : 2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ ). Trotz des nahezu gradlinigen weiteren Verlaufes der Kurve bildet sich bei höherer Kupferkonzentration eine zweite Kupferalkaliverbindung (II), die ein von der ersten Verbindung grundsätzlich verschiedenes Röntgendiagramm zeigt (vgl. Abb. 7). Dieses Diagramm entspricht Punkt 6 der Kurve I in Abb. 5. Bevor dieses Diagramm auftritt, beobachtet man Diagramme, die offenbar Mischdiagramme aus den beiden Diagrammen der Abb. 6 und 7 sind, und von denen beispielsweise eines in Abb. 8 wiedergegeben ist, das dem Punkt 5 der Kurve I in Abb. 5 entspricht. Die Zusammensetzung der Verbindung II ist noch nicht geklärt. Jedenfalls scheint sie kupferreicher und alkaliärmer als Verbindung I zu sein, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Auf die Konstitution dieser Verbindungen soll hier nicht näher eingegangen werden. Dem Typus nach gehören sie in die Klasse der heteropolaren Kupferalkaliverbindungen, wie sie zum Beispiel von der Weinsäure, dem Glycerin und anderen Oxyverbindungen her bekannt sind.

Für den vorliegenden Zusammenhang ist die Beobachtung wichtig, daß wir es hier mit chemischen Verbindungen zwischen Cellulose und dem Elektrolyt zu tun haben. Dafür spricht neben der großen Schärfe und dem vollständig gegenüber dem Cellulosedigramm veränderten Charakter der neuen Diagramme, vor allen Dingen des der Verbindung II, auch der Verlauf der Kurve für die Kupferaufnahme. Der Steilanstieg dieser Kurve entspricht dem von der Phasenregel für Ver-

bindungsbildung im heterogenen System geforderten Verlauf.

In Tabelle 1 ist das vorläufige Ergebnis der Berechnung der Faserperiode des Diagrammes der Verbindung I wiedergegeben, die danach zu  $10,5 \pm 0,2 \text{ \AA}$  gefunden wird.

Tabelle 1.

Bestimmung der Faserperiode der Normann-Verbindung (Verbindung I).

|         | Intensität | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ | $d$ in $\text{\AA}$ | Schichtlinienprodukt | Faserperiode        | Bemerkungen   |
|---------|------------|---------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---|
| $A_0$   | s. s. st.  | 0,00216                   | 16,6                | —                    | —                   | Stärkste Intensität   |
| $A_1$   | st.        | 0,00630                   | 9,86                | —                    | —                   |   |
| $A_2$   | m. st.     | 0,0119                    | 7,15                | —                    | —                   |   |
| $A_3$   | m. sch.    | 0,0206                    | 5,34                | —                    | —                   | $A_3$ fällt mit $B_3$ des Cellulosedigramms zusammen, ist aber schwächer      |
| $I_1$   | s. st.     | 0,0093                    | 7,99                | 0,1471               | <b>10,46 [10,5]</b> |   |
| $II_0$  | s. st.     | 0,0216                    | 5,25                | —                    | <b>10,5</b>         | $II_0$ fällt etwa mit $II_0$ des Cellulosedigramms zusammen, ist aber stärker |
| $II_1$  | m. st.     | 0,0347                    | 4,13                | —                    | <b>10,53</b>        |   |
| $III_0$ | st.        | 0,0492                    | 3,47                | —                    | <b>10,4</b>         |   |

Tabelle 2.

Bestimmung der Faserperiode der Verbindung II.

|         | Intensität | $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ | $d$ in $\text{\AA}$ | Schichtlinienprodukt | Faserperiode        | Bemerkungen  |
|---------|------------|---------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|--|
| $A_0$   | s. st.     | 0,003045                  | 13,95               | —                    | —                   | Hauptintensität  |
| $A_1$   | st.        | 0,0103                    | 7,61                | —                    | —                   |  |
| $A_2$   | m. st.     | 0,0242                    | 4,99                | —                    | —                   |  |
| $A_3$   | m. st.     | 0,0427                    | 3,73                | —                    | —                   |  |
| $I_1$   | s. st.     | 0,00572                   | 10,02               | 0,0978               | <b>15,73 [15,3]</b> |  |
| $I_2$   | m. st.     | 0,0131                    | 6,82                | 0,0980               | <b>15,72</b>        |  |
| $I_3$   | m. sch.    | 0,0264                    | 4,80                | 0,1001               | <b>15,38</b>        |  |
| $I_4$   | sch.       | 0,0432                    | 3,71                | 0,0960               | <b>16,05</b>        |  |
| $II_1$  | sch.       | 0,0132                    | 6,82                | 0,200                | <b>15,4</b>         |  |
| $II_2$  | sch.       | 0,0206                    | 5,34                | 0,196                | <b>15,62</b>        |  |
| $II_3$  | s. sch.    | 0,0340                    | 4,20                | 0,201                | <b>15,32</b>        |  |
| $II_4$  | s. sch.    | 0,0314                    | 3,39                | 0,190                | <b>16,3</b>         |  |
| $III_0$ | st.        | 0,0217                    | 5,23                | —                    | <b>15,69</b>        | $III_0$ entspricht der Lage nach etwa $II_0$ des Cellulosedigramms, ist aber viel intensiver         |
| $III_1$ | s. sch.    | 0,0252                    | 4,88                | 0,295                | <b>15,67</b>        |  |
| $IV_1$  | sch.       | 0,0489                    | 3,49                | —                    | <b>[14,0]</b>       |  |
| $IV_2$  | sch.       | 0,0637                    | 3,05                | —                    | —                   | Schwer auswertbar weil diese Intensitäten mit dem amorphen Ring der Kupferamminlösung zusammenfallen |

In Tabelle 2 ist das entsprechende Ergebnis für Verbindung II wiedergegeben, für die sich eine Faserperiode von  $15,7 \pm 0,2 \text{ \AA}$  ergibt. Aus dem Diagramm der Verbindung II geht ferner hervor, daß diese Verbindung in Richtung der Faser nicht wie die Cellulose eine zweizählige, sondern eine dreizählige Schraubenachse zu besitzen scheint. Aus dem Diagramm der Verbindung I folgt, daß diese Verbindung ebenfalls keine zweizählige Schraubenachse besitzen dürfte.

In diesem Zusammenhang ist das Ergebnis der Entkupferung der Fasern von Interesse. Entkupfert man vorsichtig zunächst durch 2n-Natronlauge, so erhält man eine Faser mit dem Kupfergehalt der Verbindung I, die auch das Röntgendiagramm dieser Verbindung zeigt. Der Kupfergehalt der entkupferten Fasern ist durch Kurve III der Abb. 5 wiedergegeben. Entkupfert man dann durch verdünnte Schwefelsäure, so liefern diese Fasern gut erhaltene Cellulosefasern mit dem Diagramm der Abb. 9. Dieses entspricht weitgehend dem natürlicher Fasern. Entkupfert man dagegen die Kupferalkalifasern unmittelbar durch Säure oder durch Cyankali, so erhält man Cellulosefasern, die ausschließlich das Diagramm der Hydratcellulose liefern (vgl. Abb. 10). Wie aus dem Vergleich der Röntgendiagramme Abb. 9 und

Abb. 10 mit dem der Ausgangsfaser Abb. 3 hervorgeht, ist die Kristallitlage während der Verkupferung und Entkupferung in beiden Fällen gut erhalten geblieben. Die Interferenzen sind nach der Entkupferung aber unschärfer geworden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Bildung von Hydratcellulose nicht unmittelbar mit der Verbindungsbildung zwischen Cellulose und Elektrolyt zusammenhängt, sondern auf anderen Umständen beruht, und im vorliegenden Fall als eine Folgeerscheinung des Auswaschens der Faser erscheint.

Betrachtet man die äußeren Eigenschaften der verkupferten Fasern, so fällt nach den bisherigen Beobachtungen auf, daß die Fasern auch selbst im Stadium der Kupferaufnahme, die der Verbindung II entspricht, nicht die plastisch-elastischen Eigenschaften der Fasern aufweisen, die in Berührung mit Natronlauge (Mercurisierlauge von etwa 15–18% NaOH) gebracht worden sind. Die verkupferten Fasern sind noch fest, dabei weich und biegsam wie die ursprünglichen Fasern. Der Durchmesser der Fasern ist zwei- bis dreimal so groß wie der der Ausgangsfasern. Berücksichtigt man, daß das Gitter der verkupferten Fasern quer zur Faserachse etwa doppelt so groß ist wie das der Cellulose, so ergibt sich, daß diese Faserverbreiterung zu einem wesentlichen Teil auf den Einbau von Kupfer in das Gitter zurückzuführen ist.

Die Verhältnisse ändern sich wesentlich, wenn man mit der Konzentration an Alkali, also in Richtung auf den Bereich der Lösbarkeit, heruntergeht. In Abb. 11 bis 14 sind Aufnahmen verschiedener Quellungsstadien von Ramie in Kupferamminlösung wiedergegeben, die den aus Tabelle 3 hervorgehenden Punkten des Raum-

Tabelle 3.

Vergleich der Kupferaufnahme, Quellung und Lösung von Kupferalkalifasern.

| mg Mol Cu/100 cm <sup>3</sup> | mg Mol Na/100 cm <sup>3</sup> | Aufgenommen mg Mol Cu 5C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> | Quellungsgrad in % | mg Mol C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> Lösung | Nr. der Abb. |
|-------------------------------|-------------------------------|--|--------------------|---|--------------|
| 1,60                          | 77                            | 1,5  | 200                | 0   | —            |
| 2,10                          | 77                            | 2,0  | 250                | 0   | —            |
| 3,20                          | 77                            | 2,50   | 280                | 0   | —            |
| 6,0                           | 77                            | 2,83   | 320                | 0   | —            |
| 6,0                           | 25                            | 3,22   | 500                | 0   | 12           |
| 6,0                           | 21                            | 3,40   | 1000               | 0,30  | —            |
| 6,0                           | 19                            | 3,45   | 1100               | 0,70  | 13           |
| 6,0                           | 17                            | 4,11   | 1800               | 3,60  | 14           |

diagrammes der Abb. 1 entsprechen. (Zum Vergleich in Abb. 11 nat. Ramie bei gleicher Vergrößerung.) Mit zunehmender Quellung nimmt die Lösbarkeit zu, wobei das Intervall der Alkalikonzentration zwischen völliger Unlöslichkeit und völliger Löslichkeit nur gering ist. Das Intervall beträgt nicht mehr als 0,4% (Abb. 16).

In diesem Intervall erwerben die verkupferten Fasern plastisch-elastische Eigenschaften. Dabei beobachtet man ähnliche Formveränderungen der Fasern wie bei der Alkalimercurisierung: Faserverbreiterung und Faserverkürzung in der Faserachse, beide in einem wesentlich stärkeren Maße als bei der Quellung durch Alkali. Während die Faserverbreiterung sich aus den mikroskopischen Einzelfasermessungen der Tabelle 3 ergibt, läßt sich die außerordentlich starke Faserverkürzung gut makroskopisch demonstrieren<sup>\*)</sup>. Bei hoher Alkalikonzentration verkupferte Ramiefaserstränge werden in 10- (linker Zylinder der Abb. 15), 2-, 1-, 0,2%ige Natronlauge und reines Wasser (rechter Zylinder der

Abb. 15) eingehängt. Mit abnehmender Alkalikonzentration beobachtet man eine mit der Faserverbreiterung parallel laufende Verkürzung, die im Maximum etwa zwei Drittel der ursprünglichen Faserlänge beträgt.

Gleichzeitig mit diesen Eigenschaften verschmieren die Interferenzen im ursprünglichen Faserdiagramm zu

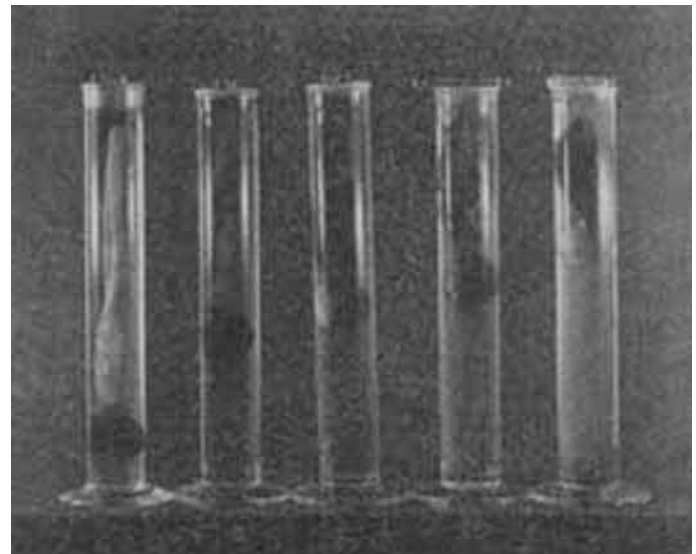


Abb. 15.

Debye-Scherrer-Kreisen, die aber in gewissen Stadien der Quellung noch scharf bleiben, um schließlich ganz zu verschwinden, wobei wir über die Art und Weise, wie diese Diagramme verschwinden, etwa über irgendwelche Zwischenformen, keine Aussagen machen können.

Welche Vorgänge sich in diesem interessanten Bereich abspielen, läßt sich noch nicht vollständig über-

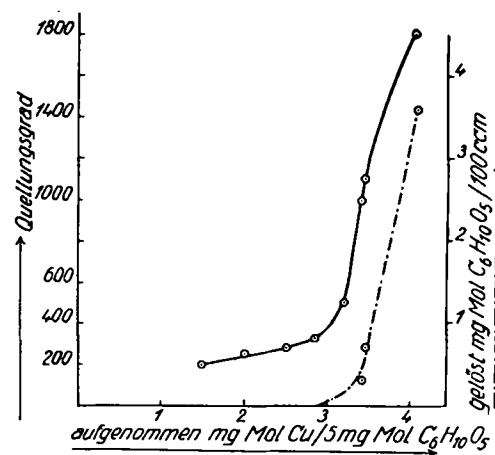


Abb. 16.

sehen. Wir konnten feststellen, daß sie sehr verschiedenartiger Natur sind. In chemischer Beziehung steht fest, daß der Kupfergehalt der Fasern bei Herabsetzen der Alkalikonzentration zunimmt und sich dem Verhältnis 1Cu : 1C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> nähert bzw. dieses vor der Auflösung fast erreicht. (Abb. 17.) Es ist dasselbe Äquivalenzverhältnis, das aus der polarimetrischen Untersuchung der Lösung gefolgert worden war<sup>\*)</sup>. Diese bei Herabsetzung der Alkalikonzentration erfolgende Vermehrung der Kupferaufnahme wäre bei dem Typus der in Frage stehenden Verbindungen durchaus verständlich. Die auffallend starke Quellung und die Auflösung der im Bereich c des Raumdiagrammes (vgl. Abb. 1) unlöslichen Kupferalkalifasern

<sup>\*)</sup> K. Heß, C. Trogus, N. Ljubitsch u. L. Akim, Kolloid-Ztschr. 51, 89 [1930].

<sup>\*)</sup> Vgl. K. Heß, Ztschr. angew. Chem. 37, 993 [1924].

bei Herabsetzung der Alkalikonzentration scheint danach auf der Bildung einer kupferreicheren hydrophilen Kupferverbindung zu beruhen. Es muß dabei aber noch

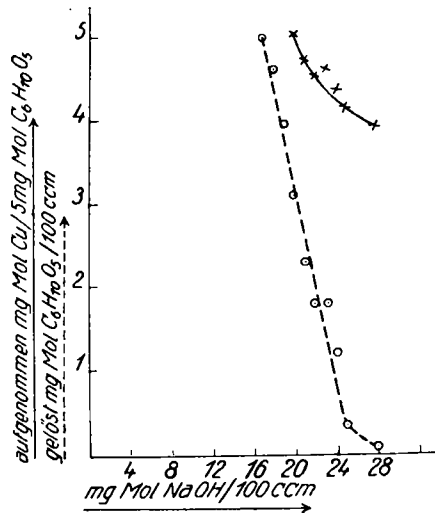


Abb. 17.

der salzartige Charakter der in Frage kommenden Verbindungen berücksichtigt und die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die Verhältnisse der Lösbarkeit auch durch das Ionenprodukt der Kupferalkaliverbindungen beeinflusst werden, das bei hoher Alkalikonzentration überschritten, bei niedriger unterschritten ist, im Sinne des Beispiels  $[Cu] \cdot [Na]^+ = K$ .

Es erhebt sich die Frage, ob diese beim Übergang vom Gebiet geringer in das starker Quellbarkeit zu beobachtenden chemischen Vorgänge ausreichen, um den

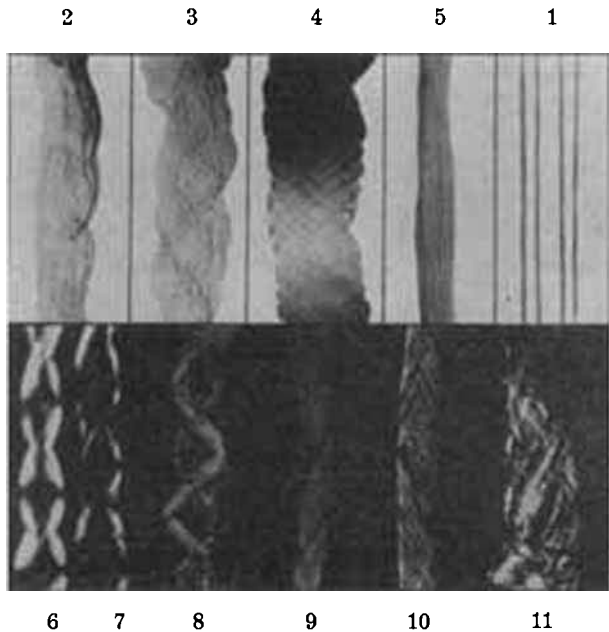


Abb. 18.

auffallenden Unterschied der äußeren Eigenschaften der verkupferten Fasern in beiden Bereichen zu erklären.

C. v. Nägeli hat die Dimensionsänderung mit dem Auseinanderdrängen der Micelle durch Imbibition zu erklären versucht. Damit ist indessen die Erscheinung der Verkürzung nicht erklärt, weil diese Vorstellung eine Vergrößerung nach allen Dimensionen verlangt. J. R. Katz hat dabei die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß sich die mit der Längsachse in der Faserachse liegenden Micellen ineinanderschieben. Mikroskopische Beobachtungen lassen folgendes Bild erkennen.

In Abb. 18 sind optische Schnitte von Ramiefasern in verschiedenen Quellungsstadien in Kupferamminlösung im gewöhnlichen und im polarisierten Licht bei gleicher Vergrößerung wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß bei der starken Quellung in Kupferamminlösung die ursprünglich nahezu parallel gelagerten Micellarreihen der Ausgangsfasern (Nr. 1 in Abb. 18) spiralig verschoben werden. Die Neigung der Spirale gegen die Faserachse wird um so steiler, je weiter die Quellung fortschreitet, d. h. es besteht eine Beziehung zwischen dieser Neigung der Spirale und der Verbreiterung und Verkürzung der Fasern. Im Gebiet der geringen Quellung (c in Abb. 1) beobachtet man diese Erscheinungen nicht. Aus bestimmten, unter dem Mikroskop ausgeführten Versuchen geht, wie Nr. 10 in Abb. 18 zeigt, hervor, daß die Verschiebung der Micelle im Verlauf der Imbibition von Flüssigkeit nicht nur im Verlaufe dieser beiden Bänder erfolgt, sondern daß auch innerhalb der Bänder längslaufende Unterteilungen auftreten können. Auf röntgenoptischem Wege läßt sich infolge der Ausbildung scharfer Faserdiagramme im gespannten Zustand feststellen, daß sich diese spiralige Verschiebung durch Spannung der Fasern verhindern läßt. Andererseits hat K. Uhl gefunden, daß die Kupferaufnahme der Fasern im gespannten Zustand dieselbe ist wie in ungespanntem, so daß man wohl annehmen kann, daß die spiralige Verschiebung der Micelle nicht zwangsläufig mit der Verkupferung, d. h. mit der Bildung der Kupfer-Alkali-Verbindung verknüpft ist.

Wichtig für die Beurteilung der Erscheinung halten wir die Beobachtung, daß diese stark von der Vorbehandlung der Faser abhängt, d. h. besonders von jenen Operationen, die man zur Entfernung der „Nichteellulosestoffe“ mit den Fasern vorzunehmen pflegt, also z. B. von Bleichoperationen. Eine quantitative Bestimmung dieses Zusammenhanges ist schwierig und sollte an Einzelfasern ausgeführt werden. Vergleichende Versuche bei bestimmten Konzentrationen lassen erkennen, daß die Erscheinung um so weniger ausgeprägt ist, je weitgehend die Fasern gereinigt werden. Bei weitgehend gebleichten Fasern beobachtet man, daß sie in Lösung gehen, bevor es noch zur Schrumpfung der Faser kommt.

In erster Linie ist für die Erscheinung zu berücksichtigen, daß die natürlich gegebenen Fasern keine chemisch einheitlichen Gebilde sind, sondern von einem Fremdhautsystem umgeben und durchsetzt sind, für das von botanischer Seite bereits zahlreiche Beobachtungen vorliegen und das für Bambusfasern Herr Max Lüdtke in unserem Laboratorium eingehend untersucht hat<sup>10)</sup>. Dabei hat sich ergeben, daß Fremdhäute entsprechend Abb. 19 die Faser radial, konzentrisch

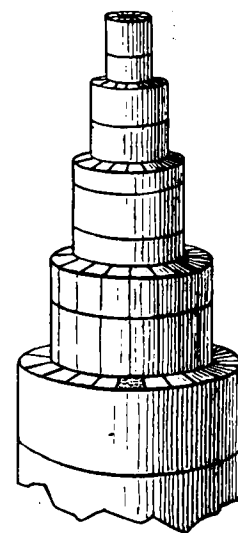


Abb. 19.

<sup>10)</sup> M. Lüdtke, *LIEBIGS ANN.* 466, 27 [1928]; in Abb. 21 und 22 sind Mikroaufnahmen von Baumwollfasern in gewöhnlichem Licht (in Abb. 22 Querschnitte) nach Anfärbung mit Rutheniumrot im Zustand begrenzter Quellung in Kupferamminlösung wiedergegeben, aus denen ebenfalls der lamellenartige Bau dieser Fasern hervorgehen dürfte. Vgl. auch W. L. Balls und H. A. Hancock, *Roy Soc. Proc.*, B. 90, 542 [1919], besonders Tafel 15; 93, 426, besonders Tafel 10 [1922].

und tangential durchsetzen. Das Hautsystem ist für den Elektrolyten permeabel, so daß es bei den Quellungen in Kupferamminlösungen zum Ausdruck kommt.

Berücksichtigt man dies, so kann man die in Frage stehende Erscheinung der Faserverkürzung und den dabei erfolgenden Übergang in eine Spiralfaserstruktur durch die in Abb. 20 wiedergegebene Skizze schematisiert

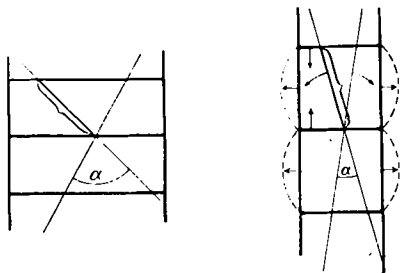


Abb. 20.

wiedergeben und verständlich machen. Die entstandene Kupferalkalicellulose übt in Richtung der angegebenen Pfeile einen mit der Hydratation zunehmenden Druck auf die konzentrisch angeordneten Fremdhautlamellen aus, dem die mit ihnen verbundenen Querelemente durch eine Verschiebung aufeinander zu auszuweichen suchen, wobei die Faser verkürzt wird und die ursprünglich nur schwach gegen die Faserachse geneigten Micellarbänder sich stärker neigen (Vergrößerung des Winkels  $\alpha$ ).

Zusammenfassend geht aus den vorangehenden Beobachtungen hervor, daß der Übergang der natürlichen Cellulosefaser in den plastisch-elastischen Zustand durch Einwirkung wässriger Kupferamminlösung ein sehr komplizierter Vorgang ist. Neben Diffusionsvorgängen des Elektrolyten in das Faserinnere, auf die im einzelnen erst bei anderer Gelegenheit eingegangen werden soll, hebt sich als ein Hauptvorgang die chemische Umsetzung der Cellulose mit der Kupferbase zu zwei charakteristischen Cellulose-Kupferverbindungen ab. Als ein weiterer wichtiger Vorgang muß die Hydratation dieser Verbindungen betrachtet werden, die von der Alkalikonzentration abhängt und in deren Verlauf die durch eine besondere Faserarchitektur bedingten Änderungen der äußeren Faserform auftreten. Im Verlaufe dieses Vorganges, bei dem auch osmotische Vorgänge eine Rolle spielen, beobachtet man eine infolge Flüssigkeitsaufnahme zunächst spiralfaserförmige, mit zunehmender Flüssigkeitsaufnahme regelloser werdende Verlagerung der Micellarreihen, derzufolge die Micelle der verkupferten Cellulose gegeneinander immer leichter verschiebbar werden und die Faser plastische Eigenschaft erhält. Die dabei auftretende elastische Eigenschaft dürfte ebenfalls auf die gekennzeichnete Architektur der natürlichen Faser zurückzuführen sein. Ob die plastische Eigenschaft der gequollenen Faser außer durch die Imbibition der Faser auch durch eine Eigenplastizität der Kupferalkalicellulosekristallite bedingt ist, muß noch unsicher bleiben. Ein experimenteller Anhaltspunkt hierfür durch Untersuchung der verkupferten Fasern im Gebiet hoher Alkalikonzentration konnte bisher nicht gefunden werden.

Durch die besonders günstigen Umstände lassen sich bei der Faserquellung durch das Kupferreagenz diese verschiedenartigen Vorgänge zunächst hinreichend gegeneinander abgrenzen. Es ist zu erwarten, daß die vorangehend angeführten schwieriger zu übersehenden

Erscheinungen bei der Mercerisation der Cellulosefasern durch sehr ähnliche Ursachen erklärt werden müssen. Wesentlich schwieriger sind die Verhältnisse bei der Plastizierung der Cellulosefaser durch Alkali-Schwefelkohlenstoff zu übersehen, wo zwar ähnlich, wie es für die Kupferbase nachgewiesen wurde, schon seit langer Zeit als ein wichtiger Teilvorgang die Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Cellulose und Reagens angenommen wird. Diese Reaktion ist aber trotz der zahlreichen Arbeiten doch noch sehr ungeklärt. Es ist zu hoffen, daß durch eine ähnliche Arbeitsweise, wie sie vorangehend im Falle der Kupferammineinwirkung angewendet wurde, die bisherige Kenntnis über die Wirkung von Alkali-Schwefelkohlenstoff auf Cellulosefasern ergänzt werden kann.

Für die aus den verkupferten Fasern hervorgehenden Lösungen müssen die bei der Verkupferung hervorgetretenen Einflüsse der Faserstrukturierung namentlich in ihrer Wirkung auf die Viscosität der Lösungen geprüft werden, worüber an anderem Ort berichtet wird.

## 2. Die Einwirkung von organischen Flüssigkeiten auf Cellulosederivate.

So wie aus dem Studium der Umsetzung der Kupferalkaliverbindungen im Faserverband und der Untersuchung der der Lösung vorangehenden Quellungsformen ein näherer Einblick in die Vorgänge gewonnen werden kann, die bei der Plastizierung der Cellulosefaser durch wässrige Elektrolytlösungen zu berücksichtigen sind, können durch ein analoges Vorgehen auch die Vorgänge geklärt werden, die bei der Wirkung organischer Flüssigkeiten auf Celluloseester in Frage kommen. Bekanntlich ist man über derartige Vorgänge noch wesentlich schlechter unterrichtet gewesen als im Falle der Einwirkung wässriger Elektrolytlösungen.

Während oben der Verlauf der Verkupferung im Faserverband in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer eingehender besprochen wurde, muß die Besprechung der in Frage stehenden Veresterungsreaktionen im Faserverband hier aus Platzmangel übergangen werden, trotzdem wir uns eingehend damit beschäftigen<sup>11)</sup>. Für das, was gezeigt werden soll, ist die Voraussetzung einer möglichststen Schonung der Architektur der Faser während der Veresterung notwendig, also die Erhaltung der Faserelemente, die oben als eine wesentliche Ursache der äußeren Quellungserscheinungen erörtert wurde. Wir verfolgen, analog wie dort, den Einfluß der organischen Flüssigkeit auf die Feinstruktur und die morphologische Änderung dieser faserigen Cellulosederivate.

In Abb. 23 sind zum Vergleich bei gleicher Vergrößerung die Ausgangsfasern (Ramie) wiedergegeben, in Abb. 24 die Fasern von Trimethylramie, in Abb. 25 die von Triacetylramie und in Abb. 26 die von Trinitroramie. In allen drei Fällen sind besondere Darstellungsverfahren ausgearbeitet worden, wobei die Temperatur niedrig gehalten wurde. Trimethylramie läßt sich bei 0° darstellen, ebenso Triacetylramie. Die Darstellung der Trinitroramie wurde bei -16° durchgeführt, und zwar im Verlaufe weniger Minuten nach einem Verfahren, über das später berichtet wird. Abb. 27 ist das Röntgen-

<sup>11)</sup> Es wird darüber a. a. O. berichtet.



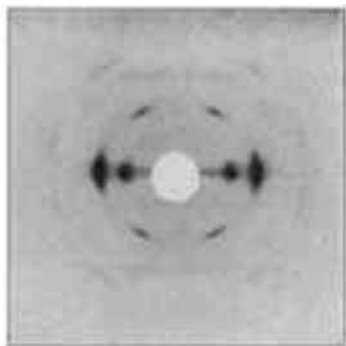


Abb. 3.  
Röntgen-Faserdiagramm natürlicher  
Ramiefasern.

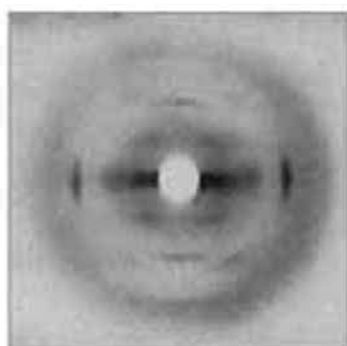


Abb. 4.  
Mischdiagramm von nat. Cellulose  
und Kupferalkali-Verbindung I.

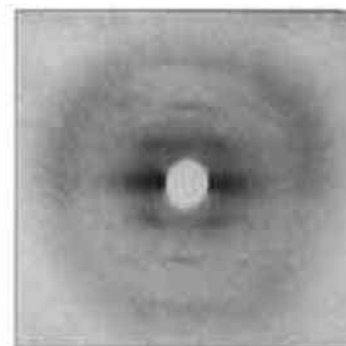


Abb. 6.  
Röntgen-Faserdiagramm von Kupfer-  
alkali-Verbindung I.

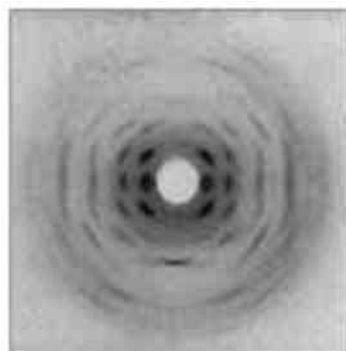


Abb. 7.  
Röntgen-Faserdiagramm von Kupfer-  
alkali-Verbindung II (auf 3. Schicht-  
linie eingestellt).

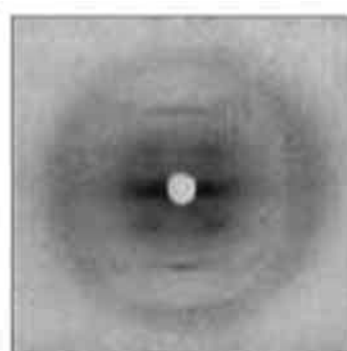


Abb. 8.  
Mischdiagramm von Kupferalkaliver-  
bindung I und II.

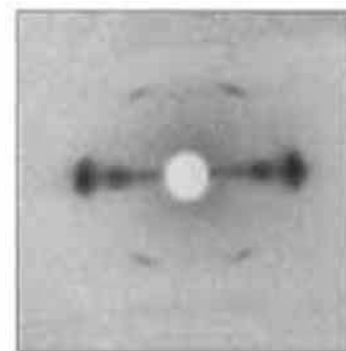


Abb. 9.  
Röntgen-Faserdiagramm von aus Kup-  
feralkalifasern regenerierten Cellulose-  
fasern (natürliche Form).

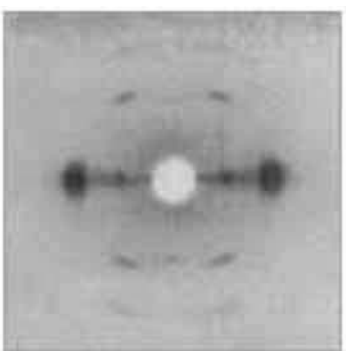


Abb. 10.  
Röntgen-Faserdiagramm von aus Kup-  
feralkalifasern regenerierten Cellulose-  
fasern (merc. Form).

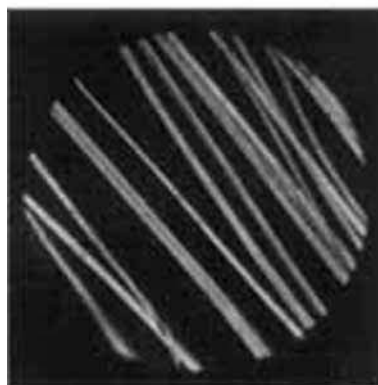


Abb. 11.

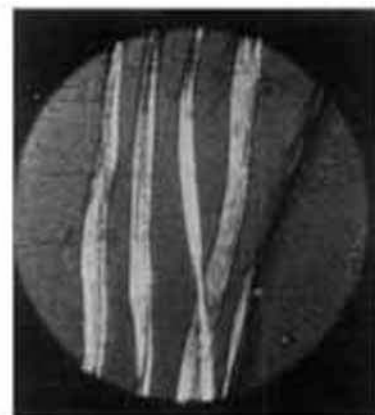


Abb. 12.



Abb. 13.

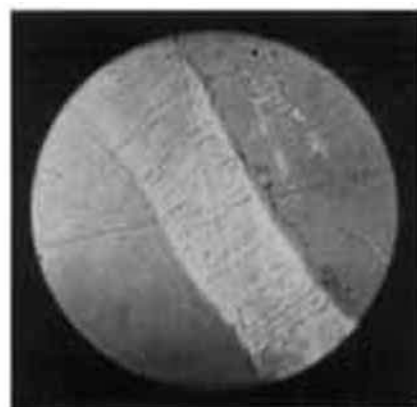


Abb. 14.



Abb. 21.



Abb. 22.

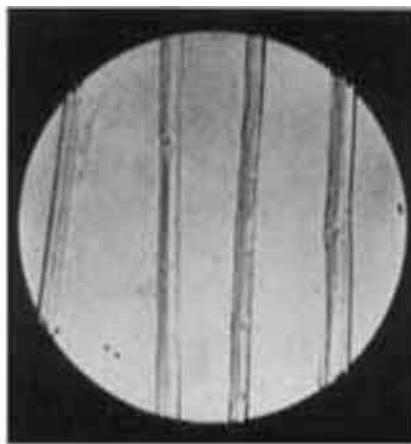


Abb. 23.

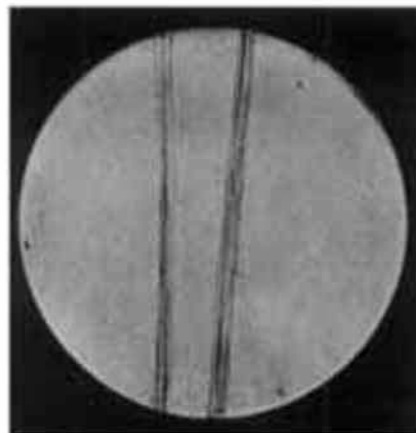


Abb. 24.

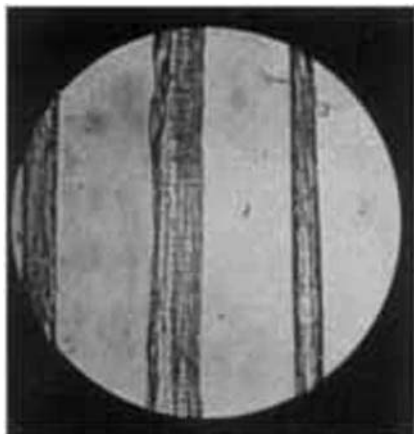


Abb. 25.

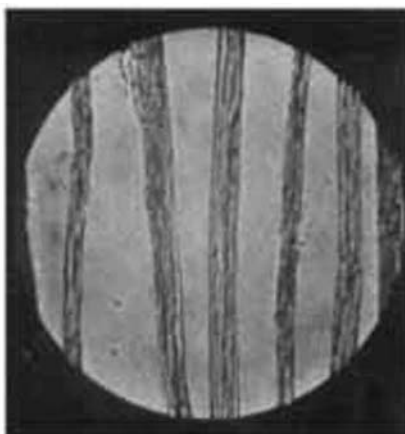


Abb. 26.

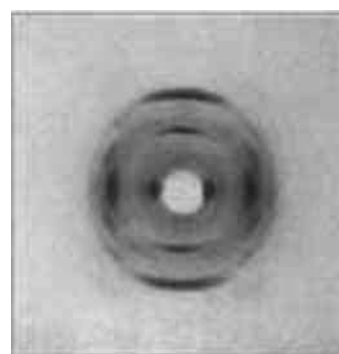
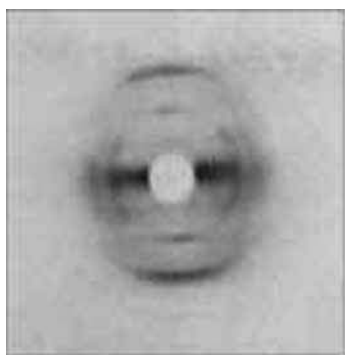
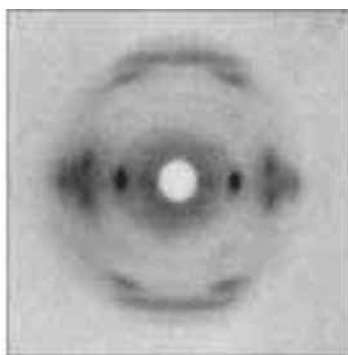
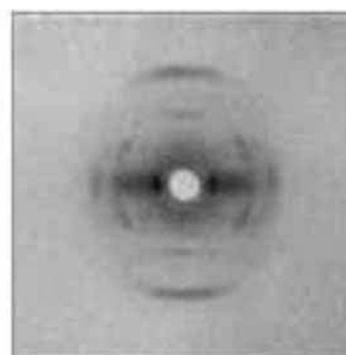
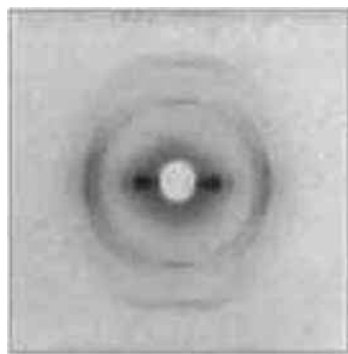
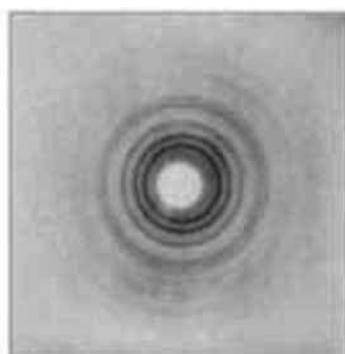
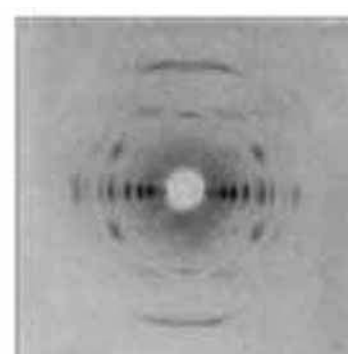
Abb. 27.  
Röntgen-Faserdiagramm von Tri-  
methylcellulose.Abb. 28.  
Röntgen-Faserdiagramm von Triace-  
tylcellulose I.Abb. 29.  
Röntgen-Faserdiagramm von Trinitro-  
cellulose.Abb. 30.  
Röntgen-Faserdiagramm von Triace-  
tylcellulose I mit Cyclohexanon ge-  
quollen.Abb. 32.  
Röntgen-Faserdiagramm von Trinitro-  
cellulose mit Cyclohexanon gequollen.Abb. 35.  
Debye-Scherrer-Diagramm von Acetyl-  
cellulose II.Abb. 36.  
Röntgen-Faserdiagramm von Triace-  
tylcellulose II.



diagramm der Trimethylramie<sup>12)</sup>, Abb. 28 das der Triacetylramie<sup>13)</sup> und Abb. 29 das der Trinitroramie<sup>14)</sup>.

Bringt man die Fasern mit organischen Flüssigkeiten zusammen, in denen sie sich nicht lösen, sondern nur mehr oder weniger quellen, so beobachtet man einerseits typische Änderungen im Gitter<sup>15)</sup>, andererseits dieselben äußeren Änderungen wie bei der Alkalimercurisation und bei dem oben beschriebenen Übergang vom Gebiet geringer zum Gebiet großer Quellung bei der Einwirkung der Kupferamminlösungen. Abb. 30 ist das Röntgendiagramm faseriger Triacetylcellulose in Cyclohexanon. Abb. 31 stellt das Schema dieser Gitteränderung dar, und in Tabelle 4 ist der Betrag der Gitteränderung (gemessen an der Verschiebung der stärksten Äquatorialinterferenz  $A_0$ ) für verschiedene Flüssigkeiten angegeben. Beim Ver-

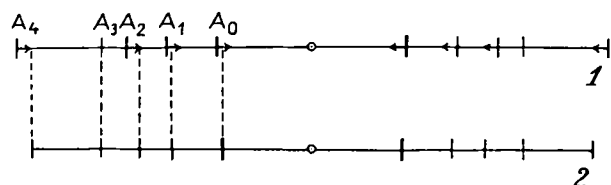


Abb. 31.

dunsten der Flüssigkeit und dem Trocknen der Faser wird die Gitteränderung reversibel. Da die Gitteränderung einer Vergrößerung der Netzebenenabstände entspricht, so darf man wohl aus dieser Beobachtung schließen, daß bereits im Zustande der Quellung, also bevor noch die Faser in Lösung geht, die organische Flüssigkeit nicht nur zwischen die Micelle, sondern in die Micelle eindringt, und die die Gitterebenen besetzenden Moleküle bzw. Molekülmassen auseinanderdrückt. Es ist interessant, daß bei der Acetylcellulose mit den angegebenen organischen Flüssigkeiten im wesentlichen nur die Gitterebenen parallel oder annähernd parallel zur Faserachse verschoben zu sein scheinen.

Auffälliger ist der Effekt bei der Nitrocellulose. Abb. 32 gibt das Röntgendiagramm einer mit einer

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Lage des Punktes  $A_0$  der Triacetylcellulose I bei Röntgenaufnahmen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln.

| Faserbehandlung  | Entfernung der Punkte in mm bei 51 mm Plattenabstand | d in Å |
|--|--|--------|
| 1) trocken (Ausgangsmaterial) . . . . .                | 13,6   | 11,6   |
| 2) In Cyclohexanon durchstrahlt . . . . .              | 11,6   | 13,54  |
| 3) In Methanol durchstrahlt . . . . .                  | 12,3   | 12,85  |
| 4) In Benzol durchstrahlt . . . . .                    | 12,0   | 13,2   |
| 5) In Pyr din durchstrahlt . . . . .                   | 11,5   | 13,7   |
| 6) In Chloroform-Methanol (3:1) durchstrahlt . . . . . | < 9  | > 17,3 |

Mischung von Methanol-Cyclohexanon behandelten Nitrocellulosefaser wieder. Vergleicht man dieses Diagramm mit dem der Ausgangsfaser, so erkennt man leicht, das sich sowohl die äquatorialen Interferenzen als auch die auf dem Meridian gelegenen Sieheln nach Lage und Ausbildung wesentlich verändert haben. Die

<sup>12)</sup> K. Heß u. C. Trogus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1993 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. (B) 4, 321 [1929].

<sup>13)</sup> K. Heß u. C. Trogus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1986 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. (B) 5 161 [1929].

<sup>14)</sup> St. v. Náray-Szabó und G. v. Susich, Ztschr. physikal. Chem. 134, 265 [1928].

<sup>15)</sup> K. Heß und C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 5, 161 [1929].

Identitätsperioden scheinen sowohl in Richtung der Faserachse als auch quer dazu verändert zu sein; während sich die Faserperiode von etwa 25 Å auf etwa 10–11 Å verkürzt, treten quer zur Faserachse größere Perioden auf<sup>16)</sup>.

Vergleicht man mit dieser Gitteränderung die Änderung der äußeren Eigenschaften der Faser bei Gegenwart von überschüssigem Quellungsmedium, so ergibt sich entsprechend der Gitteraufweitung quer zur Faserachse eine große Verbreiterung der Faser und entsprechend der Verkürzung der Faserperiode eine starke Verkürzung der Faser. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen scheint aber nicht zu bestehen. Das geht aus mikroskopischen Untersuchungen verschiedener Quellungsstadien an derartigen Fasern hervor, wobei dieselben morphologischen Änderungen auftreten (vgl. Abb. 33), wie oben im Falle der

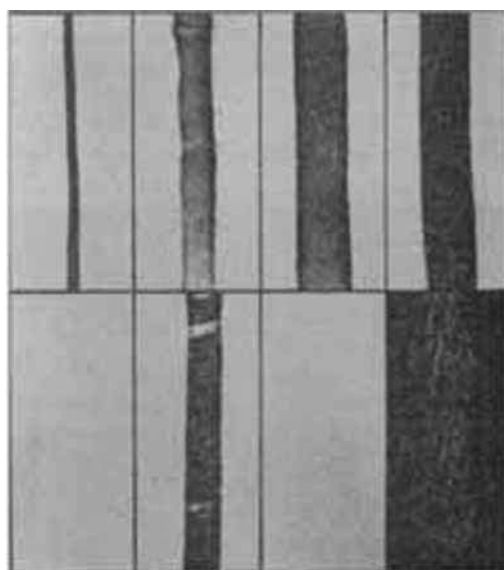


Abb. 33.

Untersuchung der Kupferalkalifasern im Gebiet großer Quellbarkeit. Auch hier sind in allererster Linie für die Fasererweiterung die spiralförmigen Verschiebungen der Micellarreihen verantwortlich zu machen. Auch hier scheinen die elastischen Eigenschaften von der in Frage stehenden Faserstrukturierung abzuhängen. Das läßt sich ähnlich wie im Falle der Kupferalkaliquellung auch bei diesen Fasern durch Vergleich von Nitrierungsprodukten von Cellulosefasern verschiedenen Reinheitsgrades erkennen. In diesem Zusammenhang ist übrigens auch der Vergleich mit den Beobachtungen über die Gitteränderungen der Cellulose durch Kupferamminlösung bemerkenswert, wo eine Vergrößerung der Faserperiode von 10,3 auf 15,7 Å erfolgt und trotzdem ebenfalls bei der Quellung Faserverkürzung beobachtet wird.

Die angegebene Gitteränderung ist nicht auf das Methanol, sondern auf das Cyclohexanon zurückzuführen, das sich mit der Nitrocellulose zu einem neuen Gitter vereinigt, offenbar im Sinne einer Additionsverbindung zwischen Trinitrocellulose und Cyclohexanon. Das Methanol wirkt auf diese Doppelverbindung lösend, wobei infolge der Organisierung dieselben Quellungserscheinungen eintreten wie im Falle der Hydratation der verkürzten Faser. Es bedarf weiterer Untersuchung, um die

<sup>16)</sup> Bei der Einwirkung des Quellmittels hat sich also der ursprüngliche Elementarkörper in Richtung der Faserachse scheinbar verkürzt, in Richtung quer zur Faserachse verbreitert.

Zusammensetzung dieser Doppelverbindung zu ermitteln. Die Kristallite der cyclohexanonhaltigen Nitrofaser scheinen nach der Schärfe der Interferenzen auffallend groß zu sein.

Nach dem Auswaschen des Cyclohexanons zeigen die Fasern wieder das Diagramm der ursprünglichen Nitrofaser, wenn auch die Interferenzen unschärfer geworden sind. Man erkennt deutlich, daß die Faserperiode von 25 Å und ebenso die früheren äquatorialen Interferenzen wieder hervorgetreten sind, so daß man wohl von einer Regenerierung der ursprünglichen Trinitrocellulose aus der Verbindung mit Cyclohexanon sprechen kann.

Diese Beobachtungen müssen für eine Strukturanalyse der Cellulose ebenso berücksichtigt werden wie die oben mitgeteilten Befunde am Gitter der Kupferalkalicellulose, worauf indessen hier nicht eingegangen werden soll.

Die Erscheinung ist nun keineswegs auf das Cyclohexanon beschränkt. In Abb. 34 ist das äußere Quellungs- bild für Aceton, Cyclohexanon, Campher und Triphenylphosphat (von Zylinder 2 der Abb. 34 ab gezählt) wiedergegeben. Analog ist in allen Fällen auch das Röntgendiagramm verändert, woraus sich eine große

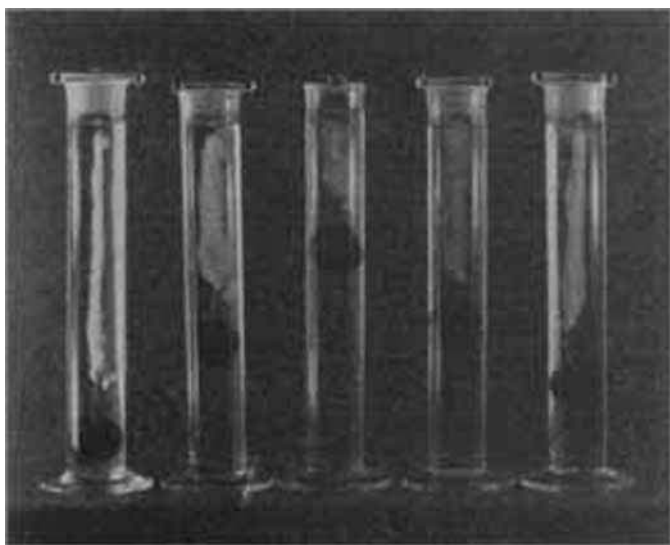


Abb. 34.

Reaktionsfähigkeit der Nitrocellulose mit organischen Flüssigkeiten und festen organischen Stoffen offenbart.

Die äußeren Quellungserscheinungen liegen bei den acetylierten Fasern grundsätzlich genau so wie bei den nitrierten Fasern. Auch hier sind die dem Chemiker unverständlichen Erscheinungen der Verbreiterung und Verkürzung auf die Architektur der Faser zurückzuführen.

Diese Beobachtungen stehen in einem engeren Zusammenhang mit den technisch wichtigen Vorgängen der Celluloidbildung und der Celluloseesterlackbildung. Ähnlich wie die Plastizierung der Cellulosefaser durch die wässrige Lösung der Kupferbase infolge Hydratation einer primär gebildeten chemischen Verbindung zwischen Cellulose und Kupfer erfolgt, scheint im Falle der Plastizierung der Celluloseester durch organische Flüssigkeiten eine Solvation einer Verbindung zwischen Ester und Lösungsmittel bzw. einer Komponente des Lösungsmittels durch das Lösungsmittel selbst die Ursache für den Übergang der Faser in den plastisch-elastischen Zustand zu sein, wobei der Faserstruktur dieselbe Rolle wie im ersten Fall zufällt.

Die Frage, was geschieht, wenn man von diesen, dem Lösungszustand vorangehenden Vorgängen zur Lösung übergeht, wurde im wesentlichen im Zusammenhang mit früheren Arbeiten an der Acetylcellulose geprüft. Nach der Auflösung z. B. durch Erhöhung der Chloroformkonzentration in dem Gemisch Chloroform-Methanol, in dem, wie aus Tabelle 4 hervorgeht, die starke Gitteraufweitung im gequollenen Zustand beobachtet worden ist, erhält man bei der Abscheidung aus dieser Lösung unter Umständen eine Substanz, die das Diagramm der Abb. 35 zeigt, das sich von dem Diagramm der Ausgangsfaser in der Lage sämtlicher Intensitäten unterscheidet. Die zugehörige Substanz nennen wir Acetylcellulose II. Aber die Bildung dieser Substanz hängt vom Lösungsmittel und der Temperatur ab, bei der abgeschieden wird. Je nach diesen Bedingungen beobachtet man für das Abscheidungsprodukt das Diagramm der Abb. 35 oder das der Abb. 28, letzteres naturgemäß ebenfalls in Form des Debye-Scherrer-Diagramms. Die Umwandlung von Diagramm II in I ist streng reversibel. Da die Umwandlung nicht nur von der Temperatur abhängt, sondern auch von der Natur des Lösungsmittels, kann es sich in dieser Erscheinung nicht um Enantiotropie handeln, wie z. B. im Falle der monoklinen und rhombischen Form des Schwefels, viel eher scheint bei der Umwandlung ein Chemismus vorzuliegen. Eine genauere Angabe über diesen Vorgang läßt sich noch nicht machen. Es sieht so aus, als ob ein Gleichgewicht zwischen zwei Substanzen eine Rolle spielt, ähnlich wie es im Falle von Keto-Enol-Desmotropie oder zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen der Zucker vorliegt. Bekanntlich hängen diese Gleichgewichte ebenfalls von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab.

Die Beobachtung der Abhängigkeit des Röntgenbildes der Präparate, die aus Lösungen abgeschieden werden, von der Temperatur hat den Weg gewiesen, auch das Acetat II im Faserverband zu gewinnen. Acetyliert man nicht, wie es früher geschehen ist, bei tiefer Temperatur in Benzollösung, sondern bei 100° in Toluollösung oder bei 140° in Gegenwart von Dekalin, so entsteht ein faseriges Triacetat, das das Diagramm der Triacetylcellulose II in Faserform liefert (vgl. Abb. 36).

Diese Beobachtungen über das Verhalten des Faseracetates beim Lösen und Abscheiden sind erwähnt worden, weil sie eine weitere Komplikation der Vorgänge bedeuten, die bei der Plastizierung berücksichtigt werden müssen. Neben dem Vorgang einer Verbindungsbildung zwischen Celluloseester und Lösungsmittel (bzw. Weichmachungsmittel) tritt ein bisher noch völlig unübersehbarer Vorgang einer Isomerisierung des Esters selbst. Dieser Vorgang steht in Zusammenhang mit dem oben erwähnten Vorgang der Umwandlung natürlicher Cellulose in Hydratcellulose.

Vergleicht man auf Grund der vorangehend mitgeteilten Beobachtungen die verschiedenen Wege, die zu einer Plastizierung der natürlichen Cellulosefaser führen, so fällt eine grundsätzliche Gleichartigkeit der dabei in Frage kommenden Vorgänge auf. Das bisher vorliegende Versuchsmaterial reicht noch nicht aus, um die komplizierten Zusammenhänge zwischen den chemischen und mechanischen Vorgängen dieses für die Cellulose verarbeitenden Industrien wichtigen Prozesses völlig zu übersehen. Im besonderen ist die Kenntnis der Vorgänge beim Übergang der plastizierten Fasern in das kolloid flüssige System noch lückenhaft. Die vorangehend hervorgetretene Gleichartigkeit der Vorgänge im Zustand begrenzter Quellung läßt aber erhoffen, daß diese Vereinfachung der sonst so komplizierten Erscheinung auch einer eingehenderen Unter-

suchung der kolloid flüssigen Reaktionsphase zugute kommen dürfte.

### Zusammenfassung.

Bei der Verarbeitung natürlicher Cellulosefasern zu Papier, Kunstseide, Filmen bzw. Folien und kompakten Massen tritt — allen Vorgängen der Stoffwandlung gemeinsam — ein Zustand des Arbeitsgutes auf, der durch plastisch-elastische Eigenschaften gekennzeichnet ist. Als Beispiel für diese Vorgänge, die auf der Wirkung wässriger Elektrolytlösungen beruhen, wird das Verhalten natürlicher Cellulosefasern gegenüber ammoniakalischer Kupferlösung untersucht. Es werden einerseits chemische Wirkungen dieses Reagens auf Cellulose, die zur Bildung charakteristischer Verbindungen zwischen Cellulose und Kupfer führen, andererseits mechanische Wirkungen nachgewiesen, die sich in einer Verschiebung der Micellarreihen bzw. der Micelle im Faserverband äußern. — Als Beispiel für die Vorgänge, die auf der Wirkung

organischer Flüssigkeiten auf Cellulosederivate beruhen, wird das Verhalten faseriger Triacetylcellulose und faseriger Trinitrocellulose gegenüber Chloroform-Methanol, Cyclohexanon, Campher u. a. geprüft. Die beobachteten Vorgänge lassen sich ähnlich wie im Falle der Elektrolytwirkung in eine chemische Wirkung, die offenbar in der Bildung charakteristischer Doppelverbindungen zwischen Celluloseestern und einer Flüssigkeitskomponente besteht, und in eine mechanische Wirkung gliedern, die in einer Verlagerung der Micellarreihen bzw. der Micelle im Faserverband besteht. — In beiden Beispielen dringt Flüssigkeit zwischen die Micellarreihen bzw. Micelle ein, die deren Verschiebung gegeneinander begünstigt und die den entstehenden Massen plastische Eigenschaften verleiht. — Die Schwierigkeit, daß die Cellulosederivate in mehreren Formen auftreten, die in Abhängigkeit von der verwendeten Flüssigkeit und der Temperatur reversibel ineinander umwandelbar sind, erschwert in allen Fällen die Übersicht der Vorgänge. [A. 58.]

## Erbliche Veränderungen an Pflanzen durch Behandlung mit Chemikalien.

Von Dr. HANS STUBBE, Kaiser Wilhelm-Institut für Züchtungsforschung, Müncheberg (Mark).

(Eingeg. 19. März 1930.)

Das Studium der Wirkung chemischer Verbindungen auf die Pflanzen hat die Biologen lange Zeit hindurch lediglich von ernährungsphysiologischen Gesichtspunkten aus interessiert. Erst mit der Entwicklung der Toxikologie, in deren Brennpunkt zunächst Untersuchungen über parallele toxische Wirkungen desselben Giftes und der gleichen Konzentration auf Tier und Pflanze und Versuche über die Wirkung der im Pflanzenkörper erzeugten Toxine auf Pflanzen standen, wurde man auf die Wirkung solcher Stoffe aufmerksam, die im pflanzlichen Stoffwechsel unter natürlichen Verhältnissen nicht resorbiert werden.

Es hat sich bei diesen Untersuchungen herausgestellt, daß nicht allgemein von einer Giftwirkung einer chemischen Verbindung gesprochen werden kann, sondern daß vielmehr der Konzentrationsgrad, in dem der Stoff auf die Pflanze wirkt, für die Art des Reizes entscheidend ist. Es lassen sich somit durch dieselbe Substanz stimulierende Wirkungen, Narkose- und letale Effekte erzielen.

Chemische Reize haben häufig formative Änderungen an den behandelten Objekten hervorgerufen, und es erhob sich die Frage, ob diese Variationen erblich seien — im Gegensatz zu den durch Ernährungsstörungen oder Klimaschwankungen bedingten Modifikationen, die nicht erblich sind —, ob also die chemische Konstitution der Erbmasse durch den Reiz verändert worden sei.

Zahlreiche Arbeiten mit dieser Fragestellung wurden an niederen Organismen vorgenommen, sie führten größtenteils zu der Erkenntnis, daß die erzeugten Abweichungen von der Norm lediglich modifikativ bedingt waren. Sie klangen im Verlauf mehrerer Generationen langsam oder, bei geschlechtlicher Vermehrung, schnell zu normal ab.

Die ersten mit positiven Ergebnissen abgeschlossenen Versuche, durch chemische Einwirkungen auf Organismen experimentell erbliche Veränderungen zu erzeugen, gehen auf F. Wolf (1909), E. Schiemann (1912) und J. Dewitz (1913) zurück. Wolf und Schiemann arbeiteten an niederen Organismen mit einfachen anorganischen und organischen Salzen. Dewitz behandelte Gurkensamen mit Borsäure und

erhielt interessante Mutationen in der ersten Nachkommenschaft, doch sind meines Wissens seine Arbeiten nur fragmentarisch geblieben. Weitere Versuche mit höheren Pflanzen waren daher notwendig, zumal aus den Arbeiten amerikanischer Forscher, die mit der Taufliede, *Drosophila melanogaster*, arbeiteten, hervorging, daß durch physikalische Beeinflussung, in erster Linie durch Röntgenstrahlen, eine wesentliche Erhöhung der Faktormutationsrate zu erzielen war. Arbeiten mit demselben Ziel und mit chemischen Agenzien mußten begonnen werden, sie wurden im Jahre 1927 von E. Baur, Müncheberg, erneut vorgenommen.

Bevor auf die Ergebnisse eingegangen wird, müssen zu ihrem Verständnis an dieser Stelle die Folgerungen, die sich aus derartigen Untersuchungen für die Vererbungs-forschung ergeben, die wichtigsten hier notwendigen genetischen Begriffe und die Versuchstechnik kurz geschildert werden.

Man hat in vielen Tier- und Pflanzenspezies, von denen zahlreiche Individuen beobachtet wurden, hin und wieder Formen gefunden, die in irgendeiner Eigenschaft, etwa Größe, Augen- und Blütenfarbe, Flügel- oder Blattform, von ihren Eltern und Geschwistern verschieden waren. Veränderungen solcher Art bezeichnet man als Spontanmutationen, wenn sie erblich sind und wenn sie nicht durch Bastardierung entstanden sind. Die meisten Spontanmutationen sind Faktormutationen, d. h. die mutierte Fliege oder Pflanze unterscheidet sich in einem Erbfaktor von den nichtmutierten Geschwisterindividuen. Über die Ursache des Auftretens der Spontanmutationen ist so gut wie gar nichts bekannt, doch hat ihr Studium viele theoretische Erkenntnisse vermittelt. In der angewandten Genetik, der Tier- und Pflanzenzüchtung, haben Mutationen hin und wieder wichtiges Ausgangsmaterial für Neuzüchtungen geliefert.

Durch experimentelle Auslösung von Mutationen können nun die theoretischen Erkenntnisse wesentlich vertieft werden. Vielleicht wird es möglich sein, auf diesem Wege einmal die Vorstellung von der Natur der Erbfaktoren schärfer zu präzisieren, und wahrscheinlich kann man auf Grund derartiger Experimente einmal feststellen, auf welchen Ursachen das Auftreten einer