

## Der micellare Aufbau der Cellulose und ihrer Derivate\*)

Von Dozent Dr. O. KRATKY.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

Inhalt: 1. Die Theorie der individuellen Micellen. 2. Die neue Micellartheorie. 3. Die micellare Struktur der natürlichen Fasern. 4. Die Auflösung der Cellulose und ihrer Derivate. 5. Die Wiederausfällung der Cellulose-lösungen. 6. Verfeinerung und Prüfung der entwickelten Vorstellungen

Die große Bedeutung, welche die Hydratcellulose und die Cellulosederivate als Werkstoffe aus inländischem Rohmaterial erlangt haben, läßt die eingehende wissenschaftliche Erforschung dieser Substanzen als wichtige Aufgabe erscheinen. Daneben ist aber auch das Studium der nativen Fasern von größtem Interesse, denn sie stellen in ihrer mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit das bisher unerreichte Vorbild der künstlichen Fasern dar. Es wird daher das Bestreben des Technikers und des Forschers sein, die tiefere Ursache dieser hervorragenden Eigenschaften zu erkennen.

Die Erforschung der Cellulosefasern wurde von zwei entgegengesetzten Seiten her in Angriff genommen. Einerseits sind mittels des Mikroskops an den natürlich gewachsenen Fasern morphologische Studien betrieben worden, mit dem Ziel, ihren Aufbau aus Strukturelementen (Schichten, Lamellen, Fibrillen) aufzuklären. Auf der anderen Seite wurde der Hauptbestandteil der Fasern, die Cellulose, möglichst isoliert und mit den Hilfsmitteln des Chemikers untersucht. Dabei ergab sich, daß durch verschiedene Behandlungen Glucose erhalten werden kann, die somit sicher den Grundbaustein der Cellulose darstellt. Zwischen diesem Baustein, der eine Größe von etwa 5 Å, also  $5 \cdot 10^{-8}$  cm besitzt, und den kleinsten mikroskopisch festgestellten Strukturelementen in der Größenordnung von tausenden Å klafft nun eine gewaltige Lücke. Es war das Verdienst der Forschung in den letzten 20 Jahren, Wesentliches zur Überbrückung beigetragen zu haben. Wenn wir auch von einer in sich logischen und widerspruchsfreien Erklärung aller Versuchsergebnisse noch recht weit entfernt sind, so haben sich doch gewisse Vorstellungen herausgebildet, die wir wohl als endgültig gesichert ansehen dürfen:

1. Im Cellulosemolekül sind viele Glucosereste durch  $\beta$ -glucosidische 1,4-Sauerstoffbrücken zu langen Ketten verbunden (Freudenberg, Haworth, Irvine u. Hirst, Willstätter u. Zechmeister, Sponser u. Dore, Meyer u. Mark u. a.). Diese kettenförmigen Moleküle sind von Staudinger als Fadenmoleküle, von Meyer u. Mark als Hauptvalenzketten bezeichnet worden. (In den Anfängen dagegen befinden sich die Untersuchungen über die hauptvalenzmäßigen Vernetzungen solcher Fadenmoleküle, den Einbau einzelner chemisch andersartiger Gruppen, wie veränderter Glucosereste, die Länge der Moleküle im nativen Zustand und die Konstitution an den Kettenenden.)

2. Die fadenförmigen Moleküle können durch regelmäßige Aneinanderlagerung ein Kristallgitter bilden, dessen Existenz sowohl in nativen als auch in wiedergefällten Fasern nachgewiesen werden kann.

Zur Annahme derartiger kristalliner Bereiche in den Fasern ist schon Naegeli 1897 gekommen, und er hat sie als Micelle<sup>1)</sup> bezeichnet. Die Forschung war nun in den letzten fünfzehn Jahren intensiv bemüht, den inneren Aufbau, die Form, Größe, den Zusammenhalt der Micellen untereinander, das Verhalten beim Auflösen und Wiederausfällen aufzuklären.

Auf dem Boden dieser Bestrebungen sind zwei Theorien entstanden, die Theorie der individuellen Micellen und die Theorie der Fransenmicellen.

### 1. Die Theorie der individuellen Micellen.

Die Hypothese Naegelis, daß Stoffe wie Cellulose und Stärke aus submikroskopisch kleinen Kriställchen aufgebaut seien, konnte Ambrohn in seinen grundlegenden optischen Untersuchungen ausbauen und festigen. Der endgültige Beweis wurde aber erst durch die Auffindung des Röntgendiagramms von nativen Cellulosefasern durch Scherrer sowie R. O. Herzog u. Jancke im Jahre 1920 erbracht. Bald gibt dann Polanyi eine allgemeine Theorie des Röntgenfaserdiagramms und zeigt mit ihrer Hilfe, daß in den Cellulosefasern die Kristallite oder Micellen annähernd parallel gelagert sind.

Es war naheliegend, diese Micellen als in sich geschlossene Individuen aufzufassen, vergleichbar den Körnchen eines Kristallpulvers, das aus zwar unregelmäßig begrenzten, aber doch abzählbaren Individuen mit definierten Korngrenzen besteht. Diese Vorstellung beherrscht auch die ersten Jahre nach der Entdeckung des Röntgenfaserdiagramms (K. H. Meyer, R. O. Herzog). Abb. 1 (nach Seifriz<sup>2)</sup>)

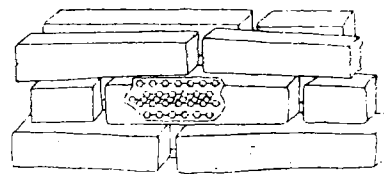


Abb. 1. Schema der micellaren Struktur nach der älteren Theorie.

deutet an, daß nach dieser Auffassung die Micellen in einer Cellulosefaser wie die Ziegel einer Mauer nebeneinander liegen, wobei die einzelne Micelle ein Bündel aus annähernd gleich langen Fadenmolekülen darstellt.

### 2. Die neue Micellartheorie.

Im Verlauf der neueren Entwicklung ist in den Arbeiten von Staudinger u. Signer<sup>3)</sup>, Gerngroß u. Herrmann<sup>4)</sup>, Frey-Wyßling<sup>5)</sup>, Kratky<sup>6)</sup> u. Mark<sup>7)</sup>, Guth u. Rogovin<sup>8)</sup>, Sauter<sup>9)</sup>, Hermans<sup>10)</sup> u. a. eine Grundvorstellung für das Bauelement der micellaren Struktur herausgebildet worden, die zunächst kurz skizziert sei.

Wir denken uns die Fadenmoleküle in einer Art aneinandergelagert, wie dies Abb. 2 anschaulich macht. Im mittleren Teil ist die Anordnung der Ketten vollkommen regelmäßig, d. h. es liegt eine kristallgittermäßige Ordnung vor, während sich an den Enden amorphe Bereiche ausbilden. Thießen<sup>11)</sup> hat, die zu dieser Vorstellung führenden Erfahrungen zusammenfassend, die folgende prägnante Definition für die Cellulosemicelle vorgeschlagen: „Das Cellulosemicell ist ein ultramikroskopischer Mischkristall von Celluloseketten verschie-

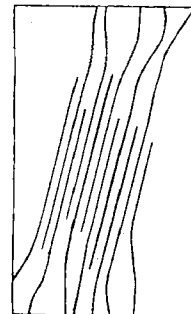


Abb. 2. Micelle mit Fransen nach der neueren Theorie.

\*) Nach einem Vortrag vor dem Bezirksverein Karlsruhe des VDOh am 2. Mai 1939.

<sup>1)</sup> Für ein und denselben Begriff, die submikroskopischen kristallinen Teilchen eines hochpolymeren Stoffes werden in der Literatur die zwei Bezeichnungen gebraucht: die Micelle (Mehrzahl: die Micellen) und das Micell (Mehrzahl: die Micelle). Unangenehm ist nur, daß mit dem gleichen Namen noch eine Reihe weiterer Begriffe belegt werden, wie die gelösten elektrisch geladenen Teilchen niedermolekularer kolloider Substanz (z. B. Seifen), ferner die ungeladenen, durch Assoziation von Fadenmolekülen gebildeten Teilchen in Lösung. Obwohl es an Nomenklaturvorschlägen nicht gefehlt hat (z. B. A. Frey-Wyßling, Kolloid-Z. 85, 148 [1938], besonders S. 152), ist eine einheitliche Bezeichnung bisher nicht zustande gekommen. Allerdings scheint im einzelnen die tatsächliche Gefahr einer Verwechslung kaum gegeben zu sein. Im vorliegenden Aufsatz soll für den hier vor allem interessierenden Begriff der kristallisierten Teilchen im festen hochpolymeren Körper, soweit es sich nicht um wörtliche Zitate handelt, die Bezeichnung „die Micelle“ verwendet werden.

<sup>2)</sup> Amer. Naturalist 63, 410 [1929].

<sup>3)</sup> Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 70, 193 [1929]; diese Ztschr. 43, 71 [1929].

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. 10, 371 [1930]; Kolloid-Z. 60, 276 [1932].

<sup>5)</sup> Protoplasma 25, 261 [1936].

<sup>6)</sup> Kolloid-Z. 70, 14 [1935]; 84, 149 [1938].

<sup>7)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. 36, 129 [1937].

<sup>8)</sup> S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa 145, 531 [1936].

<sup>9)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. 35, 129 [1937].

<sup>10)</sup> Kolloid-Z. 83, 71 [1938], dort Zitate älterer Mitt. dieses Autors.

<sup>11)</sup> Diese Ztschr. 51, 170 [1938], Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von Hermans.

dener Länge. Die Enden der langen Ketten ragen aus dem Ende des Micells über die kürzeren heraus (Fransenmicell). Die „Fransen“ haben infolge der im Kern des Micells zwischengelagerten kürzeren Fäden so große seitliche Abstände, daß die *van der Waalsschen* Kräfte sie nicht mehr zusammenhalten. Daher streben sie auseinander.“

Das Bauelement der Cellulosestruktur ist also nicht mehr vergleichbar einem Mauerziegel, sondern es stellt ein neuartiges, teils amorphes, teils kristallines Gebilde dar, wie man ähnliches bei den niedermolekularen Stoffen nicht kennt.

### 3. Die micellare Struktur der natürlichen Fasern.

Die Cellulose bildet den Hauptbestandteil der bei vielen Fasern auftretenden Sekundärwand, die sich innerhalb der zuerst entstehenden cellulosefremden Primärwand ablagert. Das bestuntersuchte Beispiel einer derartigen Zelle ist das Baumwollhaar. Durch Quellung kann man in der Sekundärwand dieser Faser konzentrische Schichten oder Lamellen wahrnehmbar machen, die nach *Balls*<sup>12)</sup> Wachstumsringe darstellen und nach *Kerr*<sup>13)</sup> eine Dicke von 0,12–0,35  $\mu$  besitzen. *Wergin*<sup>14)</sup> gelangte zu einem Wert von 0,2–0,25  $\mu$ . Durch Mazeration können die Lamellen in fadenförmige Fibrillen zerlegt werden, für die *Wergin*<sup>14)</sup> eine Dicke und Breite von ebenfalls 0,2–0,25  $\mu$  annimmt, d. h. die Lamelle besteht nur aus einer einzigen Schicht von Fibrillen. Nach den schon weit zurückliegenden Beobachtungen *Wiesners* können diese Fibrillen durch Säurebehandlung weiter zerfallen, und zwar in etwa 0,5  $\mu$  lange Bruchstücke, die Dermatosenomen.

*Lüdke*<sup>15)</sup> tritt nun für die Auffassung ein, daß es sich hier nicht um Bruchstücke im gewöhnlichen Sinn, sondern um in der Fibrille bereits vorgebildete Bauelemente handelt. *Wergin* quillt die Fasern in alkalischer Lösung von Kupferoxydammoniak (Kuxanlösung) und beobachtet ebenfalls einen derartigen Zerfall. Durch Ultraviolettphotographie stellt er fest, daß die Teilchen sehr einheitlich eine Länge von 0,2 bis 0,25  $\mu$  besitzen. Die Anwendung der alkalischen Lösung soll die Möglichkeit eines Zerfalls der Celluloseketten weitgehend ausschließen<sup>16)</sup>, um so zu beweisen, daß die Bruchstücke tatsächlich in der Fibrille schon vorgebildet sein mußten, nicht etwa durch Sprengung der Hauptvalenzketten entstanden sein konnten. Abb. 3 zeigt schematisch den Zerfall einer Lamelle der Sekundärwand in der beschriebenen Art.

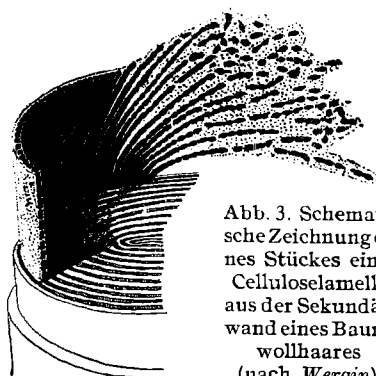


Abb. 3. Schematische Zeichnung eines Stückes einer Celluloselamelle aus der Sekundärwand eines Baumwollhaares (nach *Wergin*).

*Lüdke*, *Heß*<sup>17)</sup> u. Mitarb., *Kerr*<sup>18)</sup> u. a. Forscher vertreten nun mit großem Nachdruck die Auffassung, daß die genannten Strukturelemente durch eine Kittsubstanz, welche in Form eines Fremdhautsystems vorliegt, zusammengehalten werden. Jede Lamelle, jede Fibrille und jeder Fibrillenabschnitt ist danach von einer leicht quellbaren Haut eingehüllt, und die beschriebene Zerlegung der Sekundärwand besteht in der stufenweisen Quellung oder Auflösung dieser Häute (Abb. 3).

Von anderen Forschern, vor allem *Frey-Wyßling*<sup>6)</sup> wird die Existenz dieses Fremdhautsystems mit ebensolcher

Entschiedenheit in Abrede gestellt. Er lehnt auch die Unterteilung der Fibrillen in Bauelemente ab, da diese nach seiner Auffassung ein einziges micellares System darstellen. Die in Zusammenhang mit bestimmten chemischen Behandlungen auftretende Zerlegung der Fasern normal und schräg zu den Fibrillenachsen erklärt er mit dem chemischen Abbau der durchgehenden Fadenmoleküle<sup>19)</sup>.

Neuestens haben nun *Farr*<sup>20)</sup>, *Eckerson* u. *Sisson* eine Reihe höchst auffälliger Versuchsergebnisse veröffentlicht, die ganz neuartige Gesichtspunkte in der Behandlung dieser Fragen ergeben. *Farr* beobachtete im Cytoplasma junger Baumwollhaare Cellulosepartikel — kenntlich an Farbreaktionen — von elliptischer Gestalt und etwa  $1 \times 1,5 \mu$  Größe, die sich in einem späteren Stadium kettenförmig aneinanderlagern und schließlich zu den Fibrillen verschmelzen. Behandelt man die ausgewachsenen Fasern mit Salzsäure, so kann man die Zerlegung in Fibrillen und den Wiederzerfall dieser in die gleichen Teilchen beobachten, aus denen sie entstanden sind.

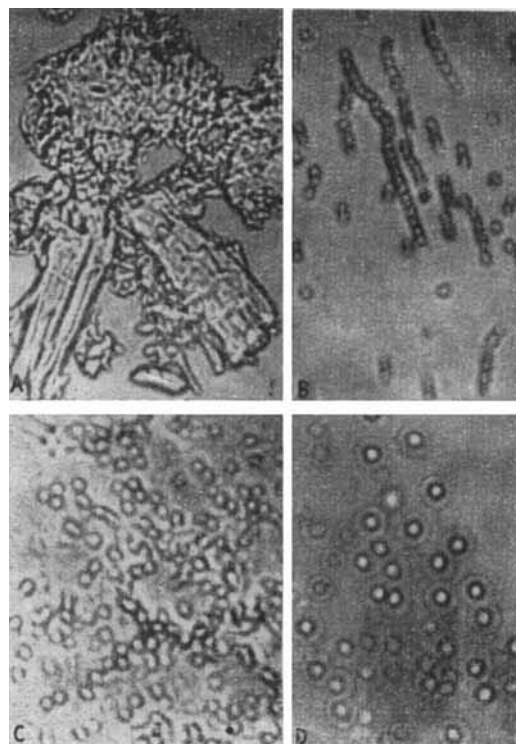


Abb. 4. Zerfall einer Faser (A) in Fibrillen (B) und dieser in kleine Partikeln (C und D), nach *Farr*.

Abb. 4 zeigt besonders anschaulich eine solche Zerlegung. Qualitativ stehen diese Beobachtungen in Übereinstimmung mit *Lüdke*, *Heß*, *Wergin* u. *Kerr*, doch bleibt in quantitativer Hinsicht ein schwerwiegender Unterschied bestehen, indem die von *Farr* beobachteten Teilchen linear fünfmal größer sind als die von *Wergin* vermessen. Gegner der Fremdhauttheorie und „echten“ Fibrillenunterteilung werden geneigt sein, die Diskrepanz im Sinne der Auffassung zu deuten, daß die Größe der Teilchen von der besonderen Quellungsbehandlung abhinge und sich daher in diesen Beobachtungen keine Wachstumselemente, sondern nur Bruchstücke zu erkennen geben. Das experimentelle Material von *Farr* ist allerdings so reichhaltig und die Photos für den unvoreingenommenen Beobachter so überzeugend, daß es zweifellos unberechtigt wäre, an den Beobachtungen einfach vorüberzugehen.

Auch *Farr* schließt aus den mikroskopischen Beobachtungen auf eine Kittsubstanz, die sogar durch Behandlung mit Ammonoxalat extrahiert werden kann, jedenfalls teilweise. Sie ist ein pektinartiger Stoff, der sich zu einem steifen Gel auflösen läßt. Auf die merkwürdige Rolle, welche diese

<sup>12)</sup> Proc. Roy. Soc., London, Ser. B 90, 542 [1919].

<sup>13)</sup> Protoplasma 27, 229 [1937].

<sup>14)</sup> Naturwiss. 26, 613 [1938]; Protoplasma 32, 116 [1939].

<sup>15)</sup> Cellulosechem. 18, 169, 191 [1932]; 14, 1 [1933].

<sup>16)</sup> K. Heß, E. Mesmer u. M. Ljubitsch, Liebigs Ann. Chem. 444, 287 [1925]; E. Mesmer, Z. physik. Chem. 126, 369 [1927].

<sup>17)</sup> K. Heß, Naturwiss. 22, 469 [1934]; Papierfabrikant 32, 61 [1934]; K. Hess u. B. Rabinowitsch, Kolloid-Z. 64, 262 [1933].

<sup>18)</sup> Th. Kerr, Protoplasma 27, 229 [1937].

<sup>19)</sup> Papierfabrikant 36, 212 [1938].

<sup>20)</sup> Contrib. Boyce Thompson Inst. 6, 189, 309, 315 [1934]; Pulp Paper Mag. Canadian Convention Issue 37, 74 [1936]; J. phys. Chem. 41, 987 [1937]; 42, 1113 [1938]; J. Appl. Physics 8, 228 [1937]; Contrib. Boyce Thompson Inst. 10, 71 [1938].

Substanz in den Celluloselösungen spielen soll, kommen wir später zurück.

Überblicken wir die Auffassung über den Bau der natürlichen Cellulosefasern, so besteht bei allen Forschern Übereinstimmung hinsichtlich der Vorstellung vom Aufbau aus Lamellen und Fibrillen. Bisher konnte aber noch keine Einigkeit erzielt werden:

1. Ob diese Elemente nackt nebeneinander liegen oder von einer Fremdhaut umgeben sind und
2. ob die Fibrillen ein einheitliches micellares System bilden oder aus kurzen, durch cellulosefremde Substanzen zusammengeklebten Teilchen bestehen.

Als nächste Frage haben wir den inneren Bau der Fibrille (bzw. des Fibrillenabschnittes) zu besprechen. Frey-Wyßling<sup>2)</sup> nimmt einen Aufbau aus gefransten Micellen an, jedoch derart, daß sich die Fadenmoleküle meist durch mehrere kristallisierte Bereiche und dazwischenliegende amorphe Bereiche



Abb. 5. Anordnung der Fadenmoleküle (schematisch) nach der neueren Theorie.

hindurch erstrecken, wie dies das Schema in Abb. 5 veranschaulicht. Die Moleküle liegen also in bestimmten Bereichen genau parallel (kristallisierter Bereich = Micelle), ab und zu häufen sich aber Unregelmäßigkeiten, und es kommt dann zur Entstehung der amorphen Zwischenbereiche. Die Enden der Moleküle liegen nun nicht bevorzugt in den amorphen Gebieten, sondern sind regellos im micellaren System verteilt, wie dies schon Staudinger u. Signer<sup>3)</sup> für jedes Makromolekül-gitter gefordert haben.

Der Ausgangspunkt für die Aufstellung dieses Modells war der Vergleich der röntgenographisch bestimmten Micelllänge und der viscosimetrisch nach Staudinger bestimmten Moleküllänge. Für die erstere wurde dabei ein Bruchteil der letzteren angenommen, so daß durchgehende Ketten postuliert werden mußten. Nun haben aber Hengstenberg u. Mark<sup>21)</sup> für die Micelllänge nur eine untere Grenze von 600 Å gemessen, wie wir weiter unten noch ausführen werden. Über die wahre Größe konnten sie aber nichts aussagen, so daß ein Widerspruch gegenüber der Moleküllänge beim heutigen Stand der Micelllängenbestimmung eigentlich gar nicht auftreten kann. Frey-Wyßling<sup>22)</sup> hat diesen Sachverhalt inzwischen selbst mit aller Deutlichkeit hervorgehoben, doch ist in neueren Arbeiten anderer Autoren immer wieder von dieser Diskrepanz die Rede.

Es sei hier erwähnt, daß gegen die nach Staudinger bestimmte Moleküllänge unmittelbare Einwände gebracht wurden. Bei der Auflösung der vorher in Fibrillenbruchstücke von nur 0,2 µ Länge zerfallenden Fasern in Kupferoxyd-Ammoniak hat Wergin<sup>23)</sup> Lösungen erhalten, aus deren Viscosität sich nach Staudinger eine Moleküllänge von 0,87 µ ergibt, was einen Widerspruch darstellt, will man nicht mehrfach zusammengelegte Moleküle im Fibrillenabschnitt annehmen.

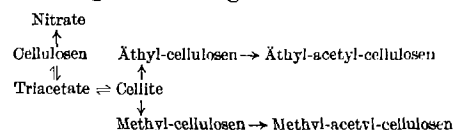
Aber wenn man auch vom Verhältnis der Moleküllänge zur Micelllänge ganz absieht, spricht doch sehr viel für die Vorstellung von Frey-Wyßling. So läßt sich der nach Messungen von Meyer u. Lotmar<sup>24)</sup> sehr hohe Elastizitätsmodul von Baumwollfasern nur bei „durchgehenden“ Hauptvalenzketten verstehen<sup>7)</sup>.

Auch die gegenüber dem trockenen Zustand praktisch unverminderte Naßfestigkeit spricht, wie Schramek<sup>25)</sup> hervorhebt, für einen hauptvalenzmäßigen Zusammenhalt der Micellen.

Die schwerwiegende Forderung, die man im Hinblick auf das mechanische Verhalten an die Kittsubstanz zu stellen hätte, wäre eine Festigkeit, die mindestens so groß ist wie die der gesamten Faser, denn eine Kette ist nur so stark wie ihr schwächstes Glied. Zweifellos kann aber die endgültige Entscheidung nicht auf Grundlage irgendwelcher Überlegungen erfolgen, sondern ist durch weitere mikroskopische Untersuchungen und Extraktionsversuche anzustreben.

#### 4. Die Auflösung der Cellulose und ihrer Derivate.

Der Lösungszustand der Celluloseester und -äther in organischen Lösungsmitteln wird heute recht allgemein als in der Regel monomolekular angenommen<sup>26)</sup>. Das entscheidende Verdienst für das Zustandekommen dieser Erkenntnis gebührt wohl H. Staudinger, der in den polymeranalogen Umsetzungen<sup>27)</sup> das geeignete Hilfsmittel zur Feststellung des Lösungszustandes aufgefunden hat. Ob eine Substanz molekular oder micellar gelöst ist, läßt sich dadurch am besten entscheiden, daß man unter möglicher Schonung der Moleküllänge die reaktionsfähigen Gruppen besetzt bzw. umestert oder umäthert. Die zu erwartende Molekulargewichtsänderung wird nun durch osmotische Molekulargewichtsbestimmungen überprüft. Entspricht sie der Erwartung, so darf ein molekularer Lösungszustand angenommen werden, denn es ist höchst unwahrscheinlich, daß eine Micelle ohne Änderung ihres Aggregationsgrades (= Anzahl der aneinanderhaftenden Fadenmoleküle) eine derartige chemische Umsetzung überdauert. Das folgende Schema gibt eine Übersicht der von Staudinger u. Mitarb. durchgeführten polymeranalogen Umsetzungen, die im Falle der Ester und Äther sämtlich zum Nachweis des monomolekularen Lösungszustandes geführt haben:



Löst man aber die native Cellulose in Kuoxam oder als Xanthogenat, d. h. zu Viscose auf, so stößt das beschriebene Vorgehen auf Schwierigkeiten, weil in diesen Fällen osmotische Messungen bisher nicht möglich waren. So kommt es auch, daß die Meinungen über den Lösungszustand hier sehr weit auseinandergehen. Wir wollen die verschiedenen Auffassungen kurz besprechen.

Staudinger<sup>28)</sup> macht von der bei den Celluloseestern durch vergleichende osmotische Messungen bewiesenen Erkenntnis Gebrauch, daß der Quotient der spezifischen Viscosität und der Konzentration etwa proportional dem Polymerisationsgrad ist und der Proportionalitätsfaktor, die  $K_m$ -Konstante, für jedes Cellulosederivat einen bestimmten Wert hat. Bei der Überführung eines Esters in einen anderen wird also der Quotient der beiden  $K_m$ -Größen wieder einen bestimmten Wert haben, der weitgehend unabhängig vom Molekulargewicht der gerade betrachteten Fraktion ist.

Überführt man nun irgendeinen Ester in die Kuoxam-lösung oder in die Xanthogenatlösung, so kann man unter der Annahme einer molekularen Lösung — also bei berechenbarem Molekulargewicht — aus der Viscosität auch eine  $K_m$ -Konstante für diese Lösung ausrechnen. Nun wird der Übergang für mehrere Glieder einer polymerhomologen Reihe durchgeführt und jedesmal der Quotient der beiden  $K_m$ -Konstanten berechnet. Er ist tatsächlich weitgehend konstant, und es war somit die Annahme einer molekularen Lösung geeignet, das viscosimetrische Verhalten von Kuoxamlösungen<sup>29)</sup> und Xanthogenatlösungen<sup>30)</sup> beliebigen Abbaugrades verständlich zu machen.

In schroffem Gegensatz zu dieser Auffassung stehen die von Farr, Compton u. Sisson mitgeteilten Beobachtungen.

Bei der Einwirkung einer Kuoxamlösung wachsender Konzentration auf Baumwolle<sup>31)</sup> kann man beobachten, wie die Fasern in immer kleinere Bruchstücke zerfallen und schließlich ultramikroskopisch noch sichtbare Teilchen in Lösung gehen. Nimmt man an, daß es wieder die gleichen Teilchen sind, welche schon beim Wachstum der Fasern in Erscheinung traten,

<sup>26)</sup> In gewissen „schlechten“ Lösungsmitteln können allerdings Anomalien (Micellbildung oder Schwarzbildung) auftreten. Vgl.: H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. **535**, 47 [1933]; J. Okamura, Cellulosechem. **14**, 135 [1933]; H. Suida, ebenda **12**, 310 [1931]. Ferner kann, anscheinend bedingt durch unzureichende Durchmischung bei der Veresterung bzw. Verätherung der Cellulose, neben dem molekularen auch ein gröber disper, offenbar micellärer Anteil auftreten, kenntlich an dem schon bei geringem Gefälle erreichten Sättigungswert der Strömungsdoppelbrechung. R. Signer u. H. Gross, Z. physik. Chem. Abt. A. **165**, 186 [1935]; F. Opderbeck, Diss. Bonn 1937.

<sup>27)</sup> H. Staudinger u. H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 84 [1934]; H. Staudinger u. H. Eilers, ebenda **68**, 1611 [1935]; H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 [1937]; H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 [1937]; vgl. a. L. Zechmeister u. G. Toth, ebenda **64**, 854 [1931].

<sup>28)</sup> Staudinger u. Reinecke, s. Fußnote <sup>27)</sup>; Staudinger u. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2508 [1937].

<sup>29)</sup> Staudinger u. O. Schaefer, ebenda **63**, 3132 [1930]; Staudinger u. H. Scholz, ebenda **67**, 84 [1934]; Staudinger u. K. Feuerstein, Liebigs Ann. Chem. **529**, 72 [1936].

<sup>30)</sup> Staudinger u. G. Daumiller, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 [1938].

<sup>31)</sup> W. A. Sisson, Contrib. Boyce Thompson Inst. **10**, 118 [1933].

<sup>21)</sup> Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallochem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **69**, 271 [1928].

<sup>22)</sup> Kolloid-Z. **35**, 148 [1938].

<sup>23)</sup> Protoplasma **32**, 116 [1939]; ferner M. Lüdtke, Technol. u. Chemie d. Papier- u. Zellstofffabrikation **30**, 65 [1933]; Zellstoff u. Papier **15**, 821 [1935].

<sup>24)</sup> Helv. chim. Acta **19**, 68 [1935].

<sup>25)</sup> Papierfabrikant **36**, 226 [1938].

so kann man bei bekannter Konzentration die Zahl der in einem bestimmten Volumen zu erwartenden Teilchen vorausberechnen. Mit Hilfe des Ultramikroskops durchgeführte Zählungen ergaben eine recht gute Bestätigung dieser Erwartung. In der *Schweizer*-Lösung der Cellulose befinden sich also anscheinend wieder die gleichen Individuen, die beim Wachstum der Fasern als Einheiten fungierten.

Derartige Lösungsversuche wurden an chemisch in verschiedener Weise vorbehandelten Fasern durchgeführt. Wie bekannt, gelangt man dabei zu Lösungen von sehr verschiedenen Viscositäten. Die Lösungen unbehandelter Fasern sind sehr hoch viscos, die Lösungen von entsprechend lange mit Salzsäure vorbehandelten Fasern dagegen unterscheiden sich in ihrer Viscosität nur sehr wenig von der des Lösungsmittels. Im Sinne der Auffassung von *Staudinger* hat man durch die Vorbehandlung einen Molekülabbau herbeigeführt, weshalb die anschließend hergestellten Lösungen eine entsprechend verkleinerte Viscosität zeigen. Nun ergab aber die Zählung, daß die ultramikroskopisch sichtbaren Einzelteilchen in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen in der gleichen Zahl vorhanden waren wie bei Verwendung unbehandelter Fasern und die Teilchen mithin in allen Fällen die gleiche Größe besitzen müssen. Die dennoch vorhandenen Unterschiede in der Viscosität sind nach Auffassung der amerikanischen Forscher darauf zurückzuführen, daß durch die Vorbehandlung die Kittsubstanz mehr oder weniger herausgelöst wird und dieser die entscheidende Rolle beim Zustandekommen der hohen Viscosität zufällt. Je stärker man also die Fasern vorbehandelt, desto weniger Kittsubstanz bleibt in der Faser zurück und eine desto weniger viscos Lösung erhält man daher bei der nachfolgenden Dispergierung in Kuoxam.

Die Ergebnisse stellen einen so krassen Gegensatz zu der durch ein ungewöhnlich großes Versuchsmaterial begründeten Auffassung *Staudingers* über das Zustandekommen der hohen Viscosität und ihre Änderung bei vorhergehendem Abbau dar, daß man eine abwartende Haltung bezüglich ihrer Bewertung einnehmen wird.

Wir kommen damit zur dritten Möglichkeit, der Auflösung der Cellulose in Form individueller Micellen. Diese seinerzeit von *Karrer* u. *R. O. Herzog* gegebene Vorstellung wurde von den Verfechtern der älteren Micellartheorie (*K. H. Meyer*) übernommen, später von diesen aber größtenteils wieder verlassen. In letzter Zeit hat nun *Lieser* auf diese Vorstellung zurückgegriffen, u. zw. vor allem zur Erklärung der stöchiometrischen Verhältnisse bei der Auflösung von Cellulose in Kuoxam<sup>32)</sup> und als Xanthogenat<sup>33)</sup>.

Im ersteren Fall findet er, daß von je zwei Hydroxylgruppen nur eine zur Reaktion gelangt. Er deutet dies durch die Annahme einer solchen Dimensionierung der Micellen, daß zufällig etwa die Hälfte der Celluloseketten an der Oberfläche und die andere Hälfte im Innern liegt<sup>34)</sup>. Zur Reaktion gelangen nun nur die ersteren, u. zw. mit einer Hydroxylgruppe je Glucoseresst, so daß sich insgesamt das angegebene pseudostöchiometrische Verhältnis von einer Hydroxylgruppe auf je zwei Glucoseresste ergibt. *Staudinger*<sup>35)</sup> wendet gegen die Argumentation *Liesers* vor allem ein, daß von diesem selbst bei den doch sicherlich nicht micellar gelösten Oligosacchariden Abweichungen von den zu erwartenden stöchiometrischen Verhältnissen aufgefunden wurden und man daher erst recht bei den Hochpolymeren auf Überraschungen gefaßt sein müsse.

Im Falle des Xanthogenats, wo auch der Umsatz auf den etwa halben theoretischen Wert beschränkt bleibt, hat *Lieser* seine Auffassung dadurch gestützt, daß er die Thiocarbonsäureestergruppen im Cellulosemolekül mittels Diazomethan durch Methoxylgruppen ersetzte und das Produkt nun der Acetolyse unterwarf. Hat die Xanthogenierung regelmäßig in jedem zweiten Glucoseresst stattgefunden, so muß man lauter Cellobiosemoleküle mit einer Methoxylgruppe finden. Tatsächlich ließen sich etwa 50% unveränderter Cellobiose nachweisen, die Reaktion ist also irgendwie inhomogen verlaufen. Demgegenüber führt die Xanthogenierung an einer als Ester — nach Meinung aller Beteiligten — molekular gelösten Cellulose zu einer vollständigen Umsetzung: sobald also jeder Glucoseresst

der Xanthogenierung frei zugänglich ist, reagiert er auch, eine Stütze für die Auffassung, daß im festen Cellulosexanthogenat ein Teil der Glucoseresste vor der Reaktion geschützt ist.

Eine vierte Auffassung, die Auflösung der Cellulose in Form von Fransenmicellen, wird vor allem von *Schramek*<sup>36)</sup> vertreten. Er nimmt an, daß die Xanthogenierungsreaktion nur im Fransenanteil zu einer Umsetzung geführt hat, so daß dieser nun „löslich“ geworden ist und so die ganze Micelle samt ihren Fransen ein selbständiges Teilchen bildet. Die Versuchsergebnisse *Liesers* können mit dieser Vorstellung ebenso gut gedeutet werden wie mit der Annahme individueller, vollständig kristallisierter Micellen, man braucht lediglich das Verhältnis vom kristallisierten Anteil zum Fransenanteil entsprechend anzunehmen. *Schramek* führt zur Stütze seiner Ansicht außer den bereits genannten Argumenten *Liesers* noch die folgenden an:

1. Die xanthogenierte Cellulose zeigt im festen Zustand noch das Diagramm der Natroncellulose I, das gleiche, welches schon bei der der CS<sub>2</sub>-Einwirkung vorangehenden Behandlung mit Natronlauge erhalten worden war. Die Xanthogenierung setzt also offenbar gar nicht am gittermäßig geordneten Anteil der Cellulose ein, sondern bleibt auf die röntgenographisch nicht erkennbaren Fransen beschränkt<sup>37)</sup>.

2. Da *Lieser* bei Xanthogenierung an molekular gelöster Cellulose nachweisen konnte, daß in jedem Glucoseresst eine Hydroxylgruppe reagiert, so müßte es beim Nachxanthogenieren einer Viscoselösung im Falle eines molekularen Lösungszustandes ebenfalls möglich sein, in jedem Glucoseresst eine Hydroxylgruppe zur Reaktion zu bringen. Tatsächlich findet aber *Schramek* bei derartiger Behandlung und nachfolgender Ausfällung unter Erhaltung der Dithiocarbonsäureestergruppen im alkalifreigemachten Zustand das Röntgendiagramm der Hydratcellulose, ein Beweis dafür, daß ein Teil der Cellulose auch in Lösung in Form eines Verbandes vorhanden war, in dem er der Xanthogenierung widerstehen konnte. Allerdings zeigt die Schärfe der Interferenzen gegenüber der ohne Nachxanthogenierung wiedergefällten Cellulose eine Abnahme, offenbar war also bis zu einem gewissen Grad eine Aufspaltung der Gitterbereiche durch die Reaktion in Lösung eingetreten.

Bei Anerkennung der starken Beweiskraft, die dem ausgezeichneten experimentellen Material *Staudingers* innewohnt, muß man andererseits doch bedenken, daß seine Schlußweise bei den Xanthogenatlösungen mangels osmotischer Messungen eine indirekte ist. Und demgegenüber kommt der direkten röntgenographischen Beobachtung *Schrameks* zweifellos ein großes Gewicht zu. Es kann jedenfalls nur nützlich sein, auch hier wieder, durchaus bei Anerkennung der Leistungen aller beteiligten Forscher, den Gegensatz herauszustellen.

Nachdem wir nunmehr über die doch bis zu einem gewissen Grade durch direkte Beobachtungen untersuchbaren Zustände in Lösung berichtet haben, ist es angebracht, einiges über den Lösungsvorgang selbst zu sagen. Wir können auf ihn derzeit nur aus dem Ausgangszustand — der Faser — und dem Endzustand — der Lösung — schließen.

Besonders einfach gestaltet sich der Vorgang, wenn die *Staudingersche* Auffassung zutrifft. Es werden dann die einzelnen Moleküle nach entsprechender chemischer Veränderung (Xanthogenierung, Veresterung usw.) aus dem micellaren Verband losgelöst.

Zu einem ähnlich einfachen Vorgang führt die Theorie der individuellen Micellen sowie die Theorie von *Farr*. Der chemische Umsatz erfolgt an der Micelloberfläche (Teilchenoberfläche), diese wird dadurch „löslich“, so daß die ganze Micelle in Lösung gehen kann.

Eine Zusatzannahme erfordert die Vorstellung vom Übergang von Fransenmicellen in Lösung. Betrachten wir das Schema in Abb. 6 nach *Schramek*, so erkennen wir sofort, daß



Abb. 6. Schema eines Ausschnittes aus der makromolekularen Faserwand, nach *Schramek*.

○ ○ ○ Theoretisch mögliche Aufspaltungsstellen.  
 — — — Oxydativ angreifbare Hauptvalenzbrücken in den Cellulosemakromolekülen.  
 — — — Stätten ungestörter Gitterordnung.

<sup>36)</sup> W. Schramek u. Küster, Kolloid-Beib. 42, 331 [1935].

<sup>32)</sup> Liebigs Ann. Chem. 523, 276 [1937]; 532, 85 [1937].

<sup>33)</sup> Ebeuda 483, 132 [1930]; 511, 128 [1934]; 522, 50 [1936].

<sup>34)</sup> *Meyer* u. *Mark* haben sich schon seinerzeit sehr eingehend mit der Diskussion derartiger „pseudostöchiometrischer“ Reaktionen beschäftigt. Vgl.: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig, Akad. Verlags-Ges. 1930.

<sup>35)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2514 [1937].

die Lostrennung gefranster Micellen aus dem micellaren System nur nach Sprengung zahlreicher Hauptvalenzketten möglich ist. Gerade diesen Vorgang bespricht nun Schramek für den Fall der Auflösung als Xanthogenat und kommt zur Auffassung, daß man mit einem derartigen Zerbrechen der Hauptvalenzketten tatsächlich rechnen müsse.

### 5. Die Wiederausfällung der Celluloselösungen<sup>36a)</sup>.

Wir wollen hier wieder alle vier Möglichkeiten besprechen.

Bei Dispergierung bis zu den individuellen Micellen sollte die Wiederausfällung zu einem Produkt führen, das sich lediglich durch die räumliche Anordnung der Micellen vom Ausgangsmaterial unterscheidet. Bewirkt man eine Parallelisierung der Micellen, so sollten demnach die Eigenschaften des Kunstfadens etwa die des Baumwollfadens erreichen, was aber keineswegs zutrifft.

Zu interessanten Schlußfolgerungen führt die Annahme, daß sich einzelne Fadenmoleküle in Lösung befinden. Bevor wir in die nähere Beschreibung eingehen, müssen wir den Zustand der gelösten Einzelmoleküle näher umreißen.

Nach einem in der organischen Chemie schon vor langem erkannten Prinzip ist innerhalb eines Moleküls die Rotation um einfache Valenzen möglich.<sup>36b)</sup>

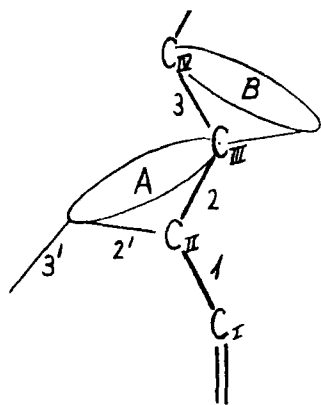


Abb. 7. (Durch Rotation der Valenz 2 (um 1 als Achse) kann CIII in alle Lagen längs des Kreises A gelangen. Analog kann sich CIV bei festgehaltenem CIII längs B bewegen. Durch gleichzeitige Betätigung beider Drehungen ergibt sich eine irgendwie verknäuelte Gestalt, z. B. 1, 2', 3'.

schließen diese Messungen wohl eine in gewissen Grenzen mögliche Verknäuelung nicht aus. Werden nun solche Fadenmoleküle aus der Lösung auf irgendwelchem Wege ausgefällt, so wird ihr Vermögen merkbar werden, sich im gestreckten Zustand



Abb. 8. Schema einer Cellulosekette bei weitgehend behinderter freier Drehbarkeit.

zu kristallgitterartigen Gebilden bündelförmig zusammenzulagern. Nun ist ganz klar, daß die Moleküle nur im gestreckten Zustand kristallisieren können und die Vorgänge Kristallisation und statistische Verknäuelung daher einander entgegenwirken. Es kommt nun darauf an, welche der Tendenzen überwiegt: ist die Verknäuelungstendenz die stärkere, so haben wir einen amorphen Körper vor uns (ungedehnter Kautschuk); überwiegt die Kristallisationstendenz, so wird es zur Entstehung eines micellaren Systems kommen (Cellulose), und man wird dann eine Zusammenlagerung der Fadenmoleküle nach dem Schema der Abb. 5 erwarten dürfen. Zwischen zwei sich nähernden Molekülen erfolgt zunächst an einer Stelle eine Bindung durch *van der Waalsche* Kräfte (Abb. 9a). Die innere Beweglichkeit der freien Molekülteile bringt dann gelegentlich auch benachbarte Glucoseresste in eine optimale

Lage, in welcher diese nun „einschnappen“. So erfolgt durch allmähliches Aufrollen und Strecken eine Aneinanderlagerung von zwei Molekülen in optimaler Entfernung. (Abb. 9b). Ein drittes hinzukommendes Molekül wird nun in gleicher Weise eingefangen (Abb. 9c), und so kommt es schließlich zur Bildung eines kristallgittermäßig geordneten Bereiches (Abb. 9d). Da die Moleküle verschieden lang sind, können die Enden nicht in einer Ebene liegen — selbst bei gleicher Länge würde das statistisch erfolgende Sichfinden nicht zu einer Zusammenlagerung gemäß Abb. 10 führen — und ragen daher die Molekülenden, die „Fransen“ über den kristallgittermäßig geordneten Mittelteil hinaus. So sind wir zu einer Micelle gekommen, welche in allen Punkten der oben gegebenen Definition entspricht.

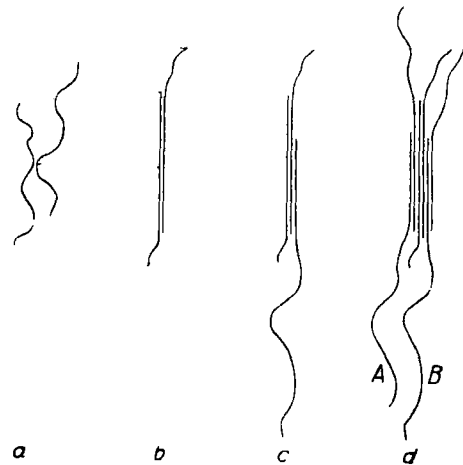


Abb. 9. Aufbau der Fransenmicelle aus einzelnen Fadenmolekülen (Erklärung im Text).

Da aus rein statistischen Gründen viele Molekülenden sehr weit aus einem kristallisierten Bereich herausragen werden, so kann man sich durchaus denken, daß solche Enden (z. B. A und B in Abb. 9d) mit weiteren Molekülen in einen kristallgitterartigen Verband eintreten, also in eine benachbarte Micelle mit eingebaut werden. Im ganzen kommt dann ein System gemäß Abb. 5 oder 6 zustande, in welchem die kristallgittermäßig geordneten Bereiche durch gemeinsame Hauptvalenzketten verknüpft sind. Eine solche Vorstellung durchgehender Hauptvalenzketten wurde, wie ausgeführt, zuerst mit voller Klarheit von *Frey-Wyßling* für die natürlichen Fasern gefordert. Dort käme eine solche Struktur allerdings durch das natürliche Wachstum zustande, über dessen eigentlichen Mechanismus wir noch sehr wenig wissen.

Zu einem anderen Ergebnis gelangt man, wenn die Ausfällung für gelöste Fransenmicellen diskutiert wird, wie solche *Schramek* in Viscose annimmt. Bei der Aneinanderlagerung dieser Micellen wird es zu einer Verfilzung der Fransenanteile durch die *van der Waalschen* Kräfte kommen (Abb. 11), und damit ein System entstehen, welches mit dem in Abb. 5 schematisierten das Abwechseln von kristallisierten und amorphen Bereichen gemeinsam hat. In Abb. 5 besteht aber i. allg. eine Verhängung aufeinanderfolgender Kristallite durch gemeinsame Hauptvalenzketten, während in Abb. 11 lediglich ein Zusammenhalt infolge der *van der Waalschen* Verfilzung der Fransen vorliegt. *Schramek* führt zur Stütze seiner Auffassung die geringe Naßfestigkeit wiedergefällter Cellulosen an. Durch Aufquellung des Fransenanteiles kann die Verfilzung geschwächt oder gelöst werden, zum Unterschied vom Verhalten der nativen Cellulose, wo die durchgehenden Ketten den Zusammenhalt sichern.

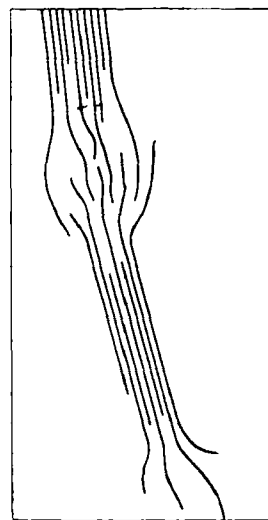


Abb. 11. Zusammenhalt zweier Micellen durch Verhängung der Fransen mittels *van der Waalscher* Kräfte.

Es schien lohnend, einmal mit aller Deutlichkeit die beiden wichtigsten Schemata für die micellare Struktur wiedergefällter Cellulose herauszustellen. Die endgültige Entscheidung, welcher Auffassung der Vorzug zu geben ist, wird wohl zugleich mit der Entscheidung über den Lösungszustand der Cellulose in Viscose fallen.

<sup>36a)</sup> J. Löhering, Papierfabrikant 37, 9 [1939].

<sup>36b)</sup> Bezüglich der Anwendung dieses Prinzips auf hochpolymere Stoffe, vor allem Kautschuk, vgl. die Untersuchungen von *Wöhlich* — *Meyer, Valko und Susich* — *Outh und Mark* — *W. Kuhn*. — Lit. bei *H. Mark*: Der feste Körper, S. Hirzel Leipzig, 1938, S. 65; *W. Kuhn*, diese Ztschr. 51, 400 [1938].

<sup>37)</sup> Helv. chim. Acta 21, 535 [1938].



## 6. Verfeinerung und Prüfung der entwickelten Vorstellungen.

### I. Die Ordnung in kleinen Bereichen.

Bestimmt man die Dichte eines ungedehnten Cellulosefadens oder -films, in welchem bei allen einen makroskopischen Teil des Objektes erfassenden Untersuchungen (Röntgenuntersuchung, Doppelbrechung) eine völlige Unordnung der Micellen festgestellt werden kann, so findet man, daß sie verhältnismäßig wenig, nämlich 15–30%, unter derjenigen liegt, die sich aus der röntgenographischen Analyse für die kristallgittermäßig geordneten Bereiche errechnet. Dies besagt, daß auch ein im gewöhnlichen Sinn ungeordneter Cellulosefaden oder -film nur wenig innere Hohlräume besitzt. Von dieser Erkenntnis ist nicht mehr weit zur Folgerung, daß die benachbarten langgestreckten Micellen mehr oder weniger parallel liegen müssen und die in jedem makroskopischen Bereich festgestellte Mannigfaltigkeit aller Lagen nur durch eine Addition der gegenseitigen kleinen Verwerfungen zustandekommt. Für dieses vom Verfasser postulierte Merkmal der micellaren Struktur wurde die Bezeichnung „Ordnung in kleinen Bereichen“<sup>38)</sup> vorgeschlagen. Auch die Interpretation von Ergebnissen der optischen Untersuchung spricht für diese Auffassung<sup>39, 40)</sup>. Wir nehmen also im folgenden an, daß beim Fortschreiten im micellaren Gefüge von Micelle zu Micelle immer nur kleine Richtungsänderungen stattfinden.

### II. Die Hohlräume des micellaren Systems und die absoluten Dimensionen der Micellen.

Wie zuerst Scherrer gezeigt hat, kann man aus der Unschärfe der Röntgeninterferenzen eines Polykristalls auf die absolute Größe seiner Einzelindividuen schließen. Diese in der umfassenden Theorie von v. Laue dargelegten Zusammenhänge sind in den Arbeiten von Brill<sup>40)</sup> und Pelzer zum Ausbau einer experimentellen Methodik verwertet worden.

Nachdem R. O. Herzog nach diesem Verfahren eine erste ungefähre Schätzung der Micelldimensionen bei nativer Cellulose vorgenommen hatte, führten Hengstenberg u. Mark<sup>21)</sup> genaue Messungen durch, die für die Micelldicke Werte von 50–60 Å ergaben. Für die Länge konnte nur eine untere Grenze von 600 Å angegeben werden. Die Verbreiterung der Interferenzen ist nämlich oberhalb 600 Å so geringfügig, daß Unterscheidungen nicht mehr vorgenommen werden können.

Für wiedergefällte Hydratcellulose liegen bisher keine derartigen Messungen vor, doch sind die Micelldicken nach einer qualitativen Beurteilung der Diagramme jedenfalls kleiner und hängen im übrigen stark von den Herstellungsbedingungen ab.

Ein zweiter Weg zur Bestimmung der Micelldimensionen geht von der diffusen Schwärzung im Zentrum der Röntgendiagramme aus, die sich vor allem in der Richtung des Äquators erstreckt. Aus dem Diagramm in Abb. 12 und der zugehörigen Photometerkurve ist sie deutlich sichtbar.

Schon Herzog u. Jancke haben diese Schwärzung festgestellt. Hengstenberg u. Mark<sup>21)</sup> sind zur Deutung gelangt, daß hier ein Beugungseffekt vorliegt, bei dem die ganzen Micellen als Beugungszentren wirksam sind. Nun zeigt diese Streuung aber kein Maximum, aus welchem man eine bestimmte Micelldimension hätte errechnen können. Die Verwertung des Effektes ist daher zunächst unterblieben, und erst in letzter Zeit konnte gezeigt werden<sup>42)</sup>, daß man tatsächlich zu einem Maximum gelangt, wenn man die Streuung auf eine lineare Netzebenenskala umrechnet. Die so gefundene mittlere Micelldicke stimmt im Falle der Ramiefaser mit der aus der Linienbreitenmessung erschlossenen innerhalb der Fehlergrenzen der ganzen Betrachtungsweise überein. Bezüglich der Länge konnte auch nach dieser Methode noch kein abschließendes Ergebnis erzielt werden, doch weisen die vorliegenden Messungen in Übereinstimmung mit Hengstenberg u. Mark auf einen über 600 Å liegenden Wert<sup>43)</sup>.

Neuestens hat R. Hosemann<sup>44)</sup> eine genauere Theorie des gleichen Effektes gegeben und kommt bei Messungen an Ramie-

fasern ebenfalls zur Vorstellung einer sehr großen mittleren Micelllänge während er für die Dicke kein Maximum, sondern eine mit Abnahme ihres Wertes steigende Häufigkeit findet.

Eine Vertiefung der Erkenntnisse über die Feinheiten des micellaren Systems konnte durch Anwendung eines Verfahrens erreicht werden, das Berkman, Böhm u. Zocher<sup>45)</sup> angegeben haben und das neuerdings von Frey-Wyßling<sup>46)</sup> weiter ausgebaut wurde. Es besteht kurz gesagt darin, daß man die Faser mit einer Edelmetallsalzlösung trinkt und durch anschließende Reduktion das Edelmetall innerhalb der Faser zur Abscheidung bringt. Die Metallteilchen werden sich dabei überall dort ablagern, wo das Salz hingelangt ist. Bis zu einem gewissen Grade könnte es sogar berechtigt sein, das entstehende Metallskelett als Negativ der Faser zu bezeichnen, doch hat man wohl auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Metallabscheidung vorhandene Hohlräume ausweitet.

Frey-Wyßling konnte bei derart behandelten Ramiefasern durch ultramikroskopische Beobachtungen in Abständen von einigen 1000 Å langgestreckte Teilchen nachweisen, die nach den Ergebnissen der an den gleichen Präparaten von ihm durchgeführten Röntgenuntersuchung eine Aneinanderlagerung von Goldkriställchen der Größenordnung von 100 Å darstellen. Wir dürfen also annehmen, daß im micellaren System entsprechende langgestreckte Hohlräume vorliegen. Frey-Wyßling ist der Auffassung, daß sie einem histologischen Kanalsystem angehören, das für den Flüssigkeitstransport in den Pflanzen fundamentale Bedeutung besitzt. In welcher Weise sie dem entworfenen Schema für die micellare Struktur der nativen Fasern zuzuordnen sind, ist noch nicht völlig geklärt.

Derartige mit Gold beladene Fasern hat der Verfasser gemeinsam mit F. Schoßberger<sup>47)</sup> neuerlich untersucht, wobei das Augenmerk vor allem auf die unter kleinsten Winkeln abgebeugten Interferenzen gelenkt wurde. Es sollte also jenes Gebiet abgesucht werden, in dem sich die durch den micellaren Aufbau bedingte Regelmäßigkeit in Form einer diffusen Streuung zu erkennen gibt. Es zeigt sich nun, daß durch die Goldeinlagerung diese Interferenz, wie aus Abb. 12 und 13 ersichtlich ist, beträchtlich an Intensität zunimmt, d. h. es tritt die Periodizität durch die Goldeinlagerung bedeutend stärker hervor. Eine befriedigende Deutung ist durch die Annahme möglich, daß zwischen benachbarten Micellen seitlich dünne Goldlamellen oder Bänder eingelagert werden, die nun ihrerseits ein Gerüst bilden. Die genaue Diskussion dieser Versuche legt die Vorstellung nahe, daß das micellare System eine ganze Skala von intermicellaren Spalten aufweist, von den engsten in einem der Micelldicke entsprechenden Abstand bis zu den weitesten in einem Abstand von einigen tausend Å, durchaus in Übereinstimmung mit den oben entworfenen allgemeinen Vorstellungen.

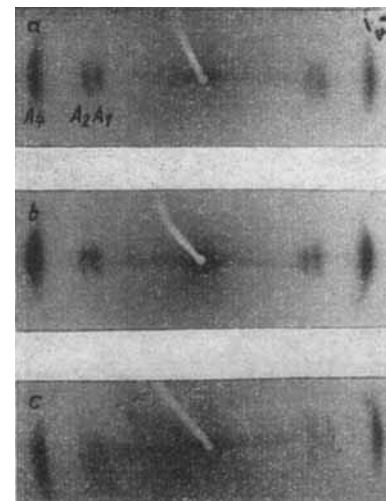


Abb. 12. Röntgendiagramm von nativer Ramie. a) unbehandelt, b) nach Goldeinlagerung, c) nach dem Wiederherauslösen des Goldes. b zeigt im Zentrum der Aufnahme eine verstärkte Schwärzung.

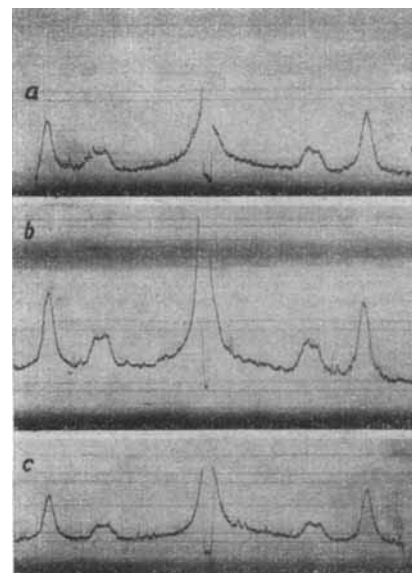


Abb. 13. Photometerkurve zu Abb. 12. Die verstärkte Schwärzung, in der Umgebung des Zentrums bei 12b kommt bei der Photometrierung klar zum Ausdruck.

<sup>38)</sup> O. Kratky, Kolloid-Z. **88**, 347 [1934]; P. H. Hermans, ebenda **83**, 71 [1938].

<sup>39)</sup> Kratky u. Platzeck, ebenda **84**, 268 [1938]; **88**, 78 [1939]. P. Platzeck, Diss. Utrecht 1939.

<sup>40)</sup> Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallechemie. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **68**, 387 [1928]; **75**, 217 [1930]; R. Brill u. H. Pelzer, ebenda **72**, 398 [1929]; **74**, 147 [1930].

<sup>41)</sup> Vgl. H. Mark: Physik und Chemie der Cellulose, Berlin, J. Springer 1932, S. 139.

<sup>42)</sup> O. Kratky, Naturwiss. **26**, 94 [1938].

<sup>43)</sup> Versuche von Kratky, Philipp, Kainz u. Treer, Papierfabrikant, im Druck.

<sup>44)</sup> Z. Physik **113**, 751 [1939]; **114**, 133 [1939]. — Auf einen Einwand dieses Autors gegen das Vorgehen bei der erstmaligen quantitativen Auswertung des Effektes seitens des Verfassers wird an anderer Stelle eingegangen werden. Hier sei nur so viel gesagt, daß unsere Betrachtungsweise von der Reflexion an Bragg'schen Netzebenen ausgeht, während Hosemann eine allgemeine Beugungsfunktion aufstellt. Auf die nicht genügende Beachtung dieses Unterschiedes ist sein Einwand zurückzuführen — wobei durchaus anerkannt sei, daß erst die Hosemann'sche Theorie eine wirklich genaue Behandlung ermöglicht hat. Ob allerdings auf Grund der bereits vorliegenden Messungen endgültige Schlüsse berechtigt sind, erscheint — bei der ungewöhnlichen Schwierigkeit der Versuche — wohl noch unsicher.

<sup>45)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A. **124**, 88 [1926].

<sup>46)</sup> Protoplasma **25**, 261 [1936]; **27**, 872 [1937].

<sup>47)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. **88**, 145 [1938].

Trifft die Auffassung zu, daß die Verstärkung der zentralen Schwärzung als Interferenzeffekt am eingelagerten Metall zu erklären ist, so hat man eine Symbasie der Streuung mit dem Atomgewicht des eingelagerten Metalls zu erwarten. Tatsächlich findet man bei Beziehung auf gleiche Atomprozent in der Reihenfolge Kupfer → Silber → Gold einen Anstieg der zentralen Schwärzung<sup>43</sup>). Eine weitere Prüfung kann erfolgen, indem man bei ein und demselben eingelagerten Metall die Menge variiert. Tatsächlich wurde auch die Erwartung einer mit steigender Menge zunehmenden Intensität der zentralen Schwärzung durchaus bestätigt<sup>43</sup>).

Hiermit erscheint unsere Auffassung jedenfalls als die derzeit einleuchtendste Deutung der vorliegenden Versuche. Die gewonnenen Erkenntnisse fügen sich durchaus in das von Frey-Wyßling entworfene Bild ein und stellen nur insofern eine Verfeinerung der Aussagen dar, als neben den ultramikroskopisch sichtbar gemachten größeren Hohlräumen nunmehr auch die kleineren und kleinsten Spalten des micellaren Systems direkt nachgewiesen sind.

### III. Die Vorgänge bei der Deformation der Fäden und Filme aus Hydratcellulose und Cellulosederivaten.

Wichtige Aufschlüsse über den Bau micellarer Systeme kann man erhalten, indem man Fäden und Filme dieser Materialien dehnt — i. allg. nach vorhergehender Quellung — und die dabei sich abspielenden Orientierungsvorgänge der Micellen verfolgt. Schon R. O. Herzog hat erkannt, daß dabei stets eine Drehung der langgestreckten Micellen in die Dehnungsrichtung stattfindet. Die gleiche Auffassung wurde auch von Meyer, Mark, Trillat, Bredée u. a. vertreten und ausgebaut. Systematische, experimentelle und theoretische Studien hat der Verfasser seit 1933 betrieben, mit dem Ziel, den Mechanismus der Orientierung aufzuklären und damit Aussagen über den Aufbau des micellaren Gefüges zu erhalten. Seit zwei Jahren hat Hermans in einer Reihe wertvoller Untersuchungen die vorliegenden Probleme entscheidend gefördert.

Als Versuchsobjekt kommen vor allem Fäden und Filme in Betracht, die im Ausgangszustand eine Unordnung in zwei Richtungen (Ringfaserstruktur<sup>48</sup>) oder in allen drei Richtungen zeigen. Dies trifft für in geeigneter Weise durch Wiederausfällen hergestellte Produkte zu, also für Filme<sup>49</sup>) und Fäden<sup>50</sup>) aus Hydratcellulose und Celluloseestern.

Die experimentelle Untersuchung hat vor allem über die Orientierung der Micellen Aufschluß zu geben. Es kommen zur Lösung dieser Aufgabe die folgenden Methoden in Betracht:

1. Die Röntgenuntersuchung,
2. Bestimmung der Doppelbrechung,
3. Bestimmung der Quellungsanisotropie,
4. Messung des Dichroismus bei vorheriger Färbung.

Die Röntgenmethode ist die einzige, welche gestattet, die genaue Richtungsverteilung der Micellen abzuleiten. Allerdings besteht insofern eine Beschränkung der Anwendbarkeit, als nicht alle in Betracht kommenden Stoffe genügend scharfe Diagramme geben.

Die Zusammenhänge zwischen der Richtungsverteilung der Micellen und dem Aussehen des Röntgenbildes wurden erstmalig von Polanyi u. Weissenberg umrissen; später sind dann quantitative Beziehungen ausgearbeitet worden<sup>51</sup>). Auch die experimentelle Methodik der Vermessung ist ausreichend entwickelt<sup>52</sup>).

Die polarisationsoptische Untersuchung geht davon aus, daß ein Objekt mit völliger Unordnung der Micellen auch optisch isotrop ist und daß erst mit zunehmender Parallelrichtung eine ansteigende Doppelbrechung in Erscheinung tritt. Nun war schon lange bekannt, daß bei micellaren Systemen i. allg. drei Arten von Doppelbrechung auftreten, die Eigendoppelbrechung, Spannungsdoppelbrechung und Stäbchendoppelbrechung. Bei der Verwertung der Meßergebnisse zu tiefergehenden Schlüssen ist vor allem eine Zerlegung in die drei Anteile notwendig. Die Spannungs-

doppelbrechung darf bei micellaren Systemen, namentlich wenn sie gequollen vorliegen, in erster Näherung vernachlässigt werden<sup>53</sup>) und die Zerlegung in die beiden anderen Anteile ist nach dem Imbibitionsverfahren<sup>54</sup>) möglich. Wegen des genäherten Vorliegens einer „Ordnung in kleinen Bereichen“ kann die Stäbchendoppelbrechung in übersichtlicher Weise als Maß der Orientierung verwertet werden. Das gleiche gilt für die Eigendoppelbrechung, welche den von der Doppelbrechung der Micellen selbst herrührenden Anteil der Gesamtdoppelbrechung darstellt. An ihrem Verlauf können daher Theorien über den Mechanismus der Orientierung geprüft werden<sup>55</sup>). Dabei muß man allerdings in Betracht ziehen, daß die Menge des kristallisierten Anteils keine Konstante darstellt, sondern abhängen kann:

1. vom Quellungsgrad, wie Kratky u. Platzek<sup>53</sup>) im Falle der Acetylcellulose zeigen konnten und
2. vom Dehnungsgrad, wie in allerletzter Zeit Hermans und Platzek<sup>54</sup>) bei der Dehnung der Hermansschen Fäden nachweisen konnten.

Das Ansteigen der Doppelbrechung ist hier demnach nicht nur auf die Orientierung der bereits im ungedehnten Zustand vorhandenen Micellen, sondern auch auf die zusätzliche Entstehung neuer Micellen zurückzuführen. Die offenbar größte Schwierigkeit ist die richtige Erfassung der Doppelbrechung der wohl schon merklich in die Dehnungsrichtung hineingedrehten aber nicht kristallisierten Fransenanteile.

Die Messung der Quellungsanisotropie ist eine von Hermans<sup>50, 56</sup>) in den letzten Jahren entwickelte wichtige Methode zur Bestimmung der mittleren Orientierung. Quillt man isotrope Hydratcellulosefäden oder -filme, so erfolgt eine gleichmäßige Zunahme des Volumens nach allen Richtungen. Ordnet man aber die Micellen durch Dehnung, so stellt sich in gleichem Maße eine Anisotropie der Quellbarkeit ein, indem die Quellung nun bevorzugt quer zur Dehnungsrichtung stattfindet.

Der Dichroismus gefärbter Fasern gibt nach den Untersuchungen von Preston<sup>57</sup>) die Möglichkeit, den mittleren Orientierungsgrad der Micellen zu beurteilen. Derzeit gibt es allerdings noch keine rationale Theorie, und außerdem wird wohl die Forderung, die Objekte zu färben, eine gewisse Beschränkung in der Anwendbarkeit der Methode mit sich bringen.

Nach diesen kurzen Hinweisen auf die methodischen Hilfsmittel soll der Mechanismus bei der Deformation micellarer Systeme besprochen werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die im einzelnen oft sicher verwickelten Vorgänge vom Standpunkt zweier idealisierter Grenzfälle aus zu betrachten.

Der erste Grenzfall<sup>55, 58, 59</sup>) der „quasi frei schwebenden Micellen“ ist dadurch charakterisiert, daß sich die Micellen bei der Deformation so verhalten, als würden sie frei im Quellungsmittel schweben und als erfolgte ihre Orientierung nur durch die Strömung des Quellungsmittels. Eine auf dieser Voraussetzung beruhende Theorie gestattet nun, aus einer vorgegebenen Richtungsverteilung der als sehr langgestreckt angenommenen Micellen vor der Dehnung die Richtungsverteilung nach einer beliebigen Deformation auszurechnen.

Zeigt das Objekt vor der Dehnung völlige Unordnung und ist die für alle Richtungen gleiche Häufigkeit der Micellen durch J gegeben, so ist nach einer Dehnung gemäß dem Dehnungsgrad  $v$  ( $=$  Endlänge dividiert durch Ausgangslänge) eine Richtung, welche mit der Dehnungsrichtung den Winkel  $\alpha$  einschließt, mit einer Häufigkeit  $J\alpha$  vertreten:

$$\frac{J\alpha}{J} = \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha]^{3/2}} \quad (1)$$

Besitzt der Ausgangsfilz Ringfaserstruktur, d. h. liegen die Micellachsen in einer Ebene, zeigen aber sonst Unordnung, so tritt an Stelle von (1) die Beziehung

$$\frac{J\alpha}{J} = \frac{v^{3/2}}{1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha} \quad (2)$$

Durch (1) bzw. (2) ist die vollständige Richtungsverteilung für alle Dehnungsgrade gegeben.

Berücksichtigt man die endliche Dicke der Micellen, führt man also ein Achsenverhältnis in die Rechnung ein, so ändert sich der Zusammenhang zwischen Dehnung und Ordnung nur unwesent-

<sup>43</sup>) Von Ringfaserstruktur spricht man dann, wenn die Micellachsen alle innerhalb einer Ebene liegenden Richtungen gleichmäßig belegen; sie ist also eine ebene Struktur.

<sup>48</sup>) J. G. McNally u. S. E. Sheppard, J. physik. Chem., **34**, 105 [1930].

<sup>49</sup>) P. H. Hermans u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z., **81**, 300 [1937].

<sup>50</sup>) Kratky, Kolloid-Z., **64**, 213 [1933]; C. Matano, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **39**, 478 [1936]; **40**, 358 [1937]. Zu etwas abweichenden Ergebnissen kommen: J. Sakurada u. K. Huijino, Sci. Pap. Inst. physik. chem. Res., **24**, 193 [1934] und Y. Go, S. Nagata u. J. Kakinoki, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 198 [1938]; vgl. dagegen: Kratky, Österr. Chemiker-Ztg., **42**, 174 [1939], worin die Stimmigkeit der Ansätze von Kratky und Matano nachgewiesen wird.

<sup>51</sup>) W. A. Sisson u. G. L. Clark, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit., **5**, 296 [1933]; W. A. Sisson, Ind. Engng. Chem., **27**, 51 [1935]; R. Hosemann, Z. physik. Chem., Abt. A, **179**, 366 [1937]; Y. Go, S. Nagata u. J. Kakinoki, Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 198 [1938]; Y. Go u. T. Kubo, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **39**, 458 [1936]; O. Kratky, Kolloid-Z., **70**, 14 [1935]; P. H. Hermans, O. Kratky u. P. Platzek, Kolloid-Z., **86**, 245 [1939].

<sup>52</sup>) Kratky u. Platzek, ebenda **84**, 268 [1938]; **85**, 78 [1939].

<sup>53</sup>) Hermans u. Platzek, Z. physik. Chem. Abt. A, **185**, 260 [1939].

<sup>54</sup>) Kratky, Kolloid-Z., **64**, 213 [1933]; **68**, 347 [1934]. F. Breuer, O. Kratky u. G. Saito, ebenda **80**, 139 [1937].

<sup>55</sup>) Hermans, ebenda **82**, 58 [1938]; **83**, 71 [1938]; Hermans u. Platzek, ebenda **87**, 296 [1939]; **88**, 68 [1939].

<sup>56</sup>) J. N. Preston, J. Soc. Dyers Colourists **47**, 809 [1931].

<sup>57</sup>) Kratky, Kolloid-Z., **70**, 14 [1935].

<sup>58</sup>) Kratky u. Platzek, ebenda **88**, 78 [1939], s. 8. 84ff.

lich, solange das Achsenverhältnis oberhalb 1 zu 5 liegt. Dies zeigt eine erste Abschätzung<sup>60)</sup>, sowie eine neuerdings vorgenommene genaue Berechnung durch Oka<sup>61)</sup>. Wir dürfen uns also mit der Verwendung von (1) bzw. (2) als ausreichender Näherung begnügen.

Es war von vornherein zu vermuten, daß die Beziehung (1) bzw. (2) am besten bei der Deformation von hochgequollenen Celluloseesterfilmen verwirklicht sein würde. Tatsächlich trifft die Theorie für die Dehnung von stark gequollenen Filmen von Celluloseamyloxalat und Cellulosecetyloxalat weitgehend zu<sup>60)</sup>. Das gleiche gilt nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen gemeinsam mit K. Kainz<sup>62)</sup> auch für stark gequollene Filme von Trinitrocellulose, die ein genügend scharfes Röntgendiagramm besitzen<sup>63)</sup>.

Wir dürfen daher annehmen, daß in diesen Fällen das micellare System durch das eindringende Quellungsmittel in nur mehr lose aneinanderhaftende Teilchen zerlegt wird, die leicht eine gegenseitige Verschiebung erleiden. Immerhin schien es zunächst erstaunlich, daß bei verhältnismäßig niedrigen Quellungsgraden (sie liegen zwischen 1,5 und 2) die benachbarten Micellen sich nicht gegenseitig in ihrer Drehungsbewegung stören, sondern den Ansätzen folgen, welche für frei in viel Flüssigkeit schwebende Teilchen abgeleitet wurden. Erklärlich ist dies nur durch das Vorliegen der Ordnung in kleinen Bereichen, wonach ja benachbarte Micellen auf alle Fälle annähernd parallel gelagert sind und bei der Deformation daher eine fast gleiche Drehungsbewegung ausführen: mithin kommt es zu keiner gegenseitigen Störung.

Die optische Nachprüfung hat diese Ergebnisse bestätigt<sup>58, 59)</sup>.

Der zweite Grenzfall<sup>58, 64)</sup> soll dadurch charakterisiert sein, daß irgendeine Verhängung der Micellen deren gegenseitige Verschiebung, das Abgleiten, verhindert. Das micellare System verhält sich demnach so, als wären durchgehende

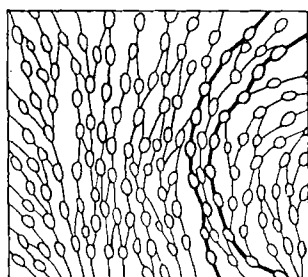


Abb. 14. Schema der Netzstruktur. Die gittermäßig angeordneten Bereiche — Striche — sind durch amorphe Zwischenbereiche — Ringe — zu einem Netz verhängt.

Ketten von Micellen vorhanden, wie dies Abb. 14 andeutet. Wegen der Ordnung in kleinen Bereichen ist zu erwarten, daß benachbarte Kettenzüge eine fast identische Form haben und so bei einer Streckung keine gegenseitige Störung erfolgt. Wir machen also die Annahme, es vollziehe sich der Ordnungsvorgang derart, als würde man eine Kette aus starren Gliedern und beweglichen, aber undeformbaren Scharnieren an den Enden fassen und strecken. Zur genauen Durchrechnung ist allerdings noch eine Annahme darüber erforderlich, mit welchen relativen

Geschwindigkeiten sich die einzelnen Kettenglieder in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Es wurde zunächst der jedenfalls plausible Ansatz versucht, daß sich die relativen Geschwindigkeiten wie die Kraftkomponenten in der Richtung normal zur Teilchenachse, d. h. wie die Sinuswerte der Winkel dieser Teilchenachse mit der Dehnungsrichtung verhalten.

Eine auf dieser Grundlage entwickelte Theorie der Ordnungsvorgänge bei Netzstrukturen hat wieder zu einer Verteilungsfunktion geführt, von deren formelmäßiger Wiedergabe wir aber absehen. Als ein charakteristisches Ergebnis dieser Theorie heben wir hervor, daß bei 100% Dehnung ( $v = 2$ ) bereits eine vollständige Parallelrichtung aller Micellen erreicht sein sollte.

Nach einer qualitativen Prüfung an Hydratcellulosefilmen<sup>65)</sup> erfolgte gemeinsam mit Hermans u. Platzek<sup>66)</sup> eine genauere Prüfung an Hydratcellulosefäden, die nach einem besonderen Verfahren von Hermans hergestellt worden waren und zwei Vorzüge aufweisen:

1. Sie sind auch im trockenen Zustand ungemein stark, nämlich bis über 100%, dehnbar.
2. Sie zeigen im ungedehnten Zustand völlige Unordnung der Micellen, wodurch sehr übersichtliche theoretische Verhältnisse geschaffen werden.

<sup>60)</sup> Kratky, Kolloid-Z. 84, 213 [1933], s. S. 221.

<sup>61)</sup> Oka, ebenda 86, 242 [1939].

<sup>62)</sup> K. Kainz, Diss. Wien 1938.

<sup>63)</sup> J. J. Trillat, J. Chim. physique 31, 125 [1934].

<sup>64)</sup> Kratky, Kolloid-Z. 84, 149 [1933].

<sup>65)</sup> Hermans, Kratky u. Platzek, ebenda 86, 245 [1939].

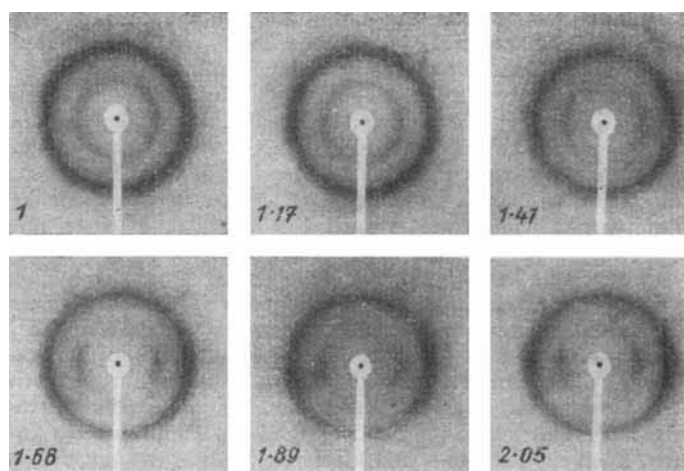


Abb. 15. Röntgendiagramme von Hermansschen Fäden, stufenweise gedehnt. Die angegebenen Zahlen sind die Dehnungsgrade  $v$  (nach Hermans, Kratky, Vermaas und Treer).

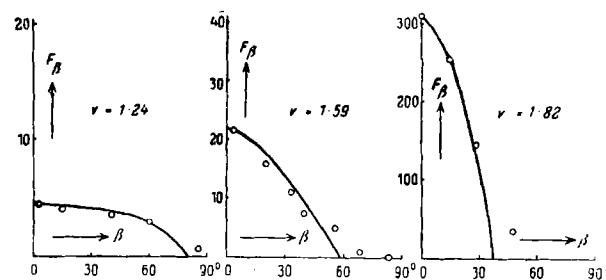


Abb. 16. Vergleich der berechneten Intensitätsverteilung (Kurven) und gemessenen Intensitätsverteilung (eingetragene Punkte) längs einer paratropen Interferenz. Auf den Abscissen ist der Winkelabstand vom Äquator aufgetragen.

Abb. 15 zeigt das Ergebnis der Prüfung an trocken gedehnten Fäden auf röntgenographischem Wege. Wenn wir zunächst Diagramme für 17, 41 und 68% Dehnung betrachten, so sehen wir, daß die Sichel der innersten Interferenz immer kürzer wird, und man könnte zunächst denken, daß bei 100% Dehnung eine ideale Ordnung, kenntlich am Zusammenschrumpfen der Sichel zu einem Punkt, erreicht ist. In quantitativer Hinsicht ist die Theorie in dieser einfachsten Form auf Hermanssche Fäden allerdings nur beschränkt anwendbar. Abb. 16 gibt eine Vorstellung vom Maß der Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, doch muß man im Auge behalten, daß die experimentellen Unsicherheiten vorläufig noch ziemlich groß sind und die Theorie des ersten Grenzfalls bei diesen Dehnungen jedenfalls zu ähnlichen Richtungsverteilungen führen würde.

Aus den Diagrammen der 89 und 105% gedehnten Fäden sehen wir, daß die Orientierung kaum besser ist, als sie schon bei 68% war. Die erwartete vollständige Ordnung bei 105% ist also nicht eingetreten, und es zeigt sich somit ein Vorgang an, der aus dem Bilde der Netzstruktur aus starren Kettengliedern und Scharnieren sicher nicht abgeleitet werden kann. Zur Deutung wurde die plausible Annahme gemacht, daß die Scharniere, welche den amorphen Bereichen zwischen aufeinanderfolgenden Micellen entsprechen, eine gewisse Dehnbarkeit besitzen. Tatsächlich sind ja in diesen Zwischenbereichen nach den eingangs entwickelten Vorstellungen die Moleküle noch ziemlich verknäuelte und eine Streckung daher ganz gut denkbar.

Wir können so das Verhalten im Verlauf der gesamten Dehnung wie folgt deuten: Anfänglich erfolgt eine Drehung der Micellen in die Dehnungsrichtung. Bei Erreichung eines bestimmten Ordnungszustandes werden sich nun Abweichungen von der Ordnung in kleinen Bereichen dahingehend auswirken, daß das micellare System blockiert wird und eine weitere Drehung nicht mehr erfolgt. Die nunmehr erforderliche größere Kraft zum Weiterdehnen wird daher zu einer Streckung der amorphen Zwischenbereiche führen. Die Verlängerung erfolgt also nicht mehr auf Kosten der Drehung der Micellen, sondern auf Kosten der amorphen Zwischenbereiche.

Wesentlich verwickelter sind offenbar die Verhältnisse beim Dehnen gequollener Hydratcellulosefilme. Zunächst fällt auf, daß die Dehnbarkeit weit über 100% hinaus, im Sinne des obigen Bildes also beträchtliche Dehnungen auf Kosten der amorphen Anteile, möglich sind. Es darf aber als



sicher gelten, daß die amorphen Anteile bei dieser Streckung auch teilweise zur Kristallisation gebracht werden können, anscheinend in ähnlicher Weise wie bei der Dehnung des Kautschuks. Es zeigt sich dies einerseits im Röntgenbild<sup>65)</sup>, indem die Celluloseinterferenzen anfänglich sehr schwach und unscharf sind (wenige und kleine Kristallite) und erst im Verlauf der Dehnung allmählich intensiver und schärfer werden (mehr und größere kristallisierte Bereiche), und andererseits konnten Hermans u. Platzek<sup>64)</sup> durch eingehende polarisationsoptische Untersuchungen ein rascheres Ansteigen der Eigendoppelbrechung feststellen, als an Hand des aus dem Anstieg der Stäbchendoppelbrechung zu entnehmenden Fortganges der Orientierung zu erwarten ist, was auch am besten mit der Neubildung von kristallisierter Substanz erklärt wird. Es scheint dem Verfasser zweckmäßig, auch bei den gequollenen Fäden am obigen Bild der Netzstruktur festzuhalten und den Kristallisationseffekt als durchaus plausible und zudem zwanglos einzufügende Zusatzvorstellung zu betrachten.

Hermans<sup>66)</sup> hat neuerdings das vom Verfasser vorgeschlagene Modell der Netzstruktur etwas modifiziert, und zwar, indem er nicht eigentlich „materialisierte“ Ketten von Micellen annimmt, sondern die netzartige Verhängung auf einen allgemeinen und vorwiegend seitlichen nebenvalenzmäßigen Zusammenhalt benachbarter Micellen zurückführt. Die beiden Modelle entsprechen nun durchaus den beiden Möglichkeiten für die Bildung des micellaren Systems, nämlich aus den gelösten Einzelmolekülen einerseits und den gelösten Fransenmicellen andererseits. Hinsichtlich des Deformationsmechanismus sind die beiden Modelle praktisch gleichwertig.

Es ist natürlich im Moment nicht auszuschließen, daß die über 100% hinausgehende Dehnung wenigstens zum Teil doch auf ein Abgleiten der Micellen im Sinne des ersten Grenzfalles zurückzuführen ist. Erst ein sehr eingehendes gleichzeitiges Studium der mechanischen Eigenschaften wird hier endgültig Klarheit schaffen können.

Hermans<sup>67)</sup> ist bei seinen eingehenden Untersuchungen der Quellungsanisotropie zu der überraschenden Feststellung gekommen, daß man bei Präparaten, die bei verschiedenen Quellungsgraden gedehnt wurden, immer dann zu einer gleichen Anisotropie der Quellbarkeit — und damit zur gleichen mittleren Orientierung — kommt, wenn die Präparate bezüglich einer in neuartiger Weise definierten Dehnung  $v_t$  übereinstimmen, die als „Dehnungsgrad in bezug auf den trockenen Zustand“ bezeichnet werden kann. Während man für gewöhnlich als Dehnungsgrad den Quotienten aus Endlänge und Ausgangslänge definiert, ergibt sich  $v_t$  als der Quotient der Länge des nach der Dehnung getrockneten Präparates zur Länge, die das Präparat hätte, wenn es vor der Dehnung getrocknet worden wäre. Nur bei der Dehnung trockener Fäden stimmt  $v$  mit  $v_t$  überein, sonst ist  $v_t$  immer größer als  $v$ , bei hochgequollenen Fäden mit Quellungsgraden bis zu 10 oft um ein Mehrfaches. Bisher ist die eigentliche physikalische Bedeutung dieses Parameters noch nicht erkannt worden. Auch die bisherigen optischen Messungen von Hermans u. Platzek<sup>64)</sup> weisen auf die Bedeutung von  $v_t$  als die für die Orientierung maßgebliche Größe hin, und die Autoren gelangen bei der Diskussion dieser Ergebnisse zur Auffassung, daß die oft weit über 2, nämlich bis 5 und 6 sich erstreckenden  $v_t$ -Werte entschieden gegen das Netzmodell in seiner ursprünglichen Bedeutung sprechen, dessen Dehnungsgrad doch den Wert  $v = 2$  nicht überschreiten dürfte. Demgegenüber ist aber zu bedenken, daß  $v_t$  doch nicht jener Dehnungsgrad ist, der in den Formeln für das Netzmodell vorkommt, sondern ein experimenteller Parameter, dessen modellmäßiger Sinn vorläufig noch nicht klar geworden ist. Die wahren Dehnungsgrade  $v$  übersteigen den Wert 2 nicht so beträchtlich, als daß es sinnlos wäre, ein Netzmodell zugrunde zu legen, dem man zusätzlich eine Deformierbarkeit der amorphen Bereiche einräumt.

Sicher kann nicht mit den beiden Grenzfällen allein das Verhalten bei der Deformation der Cellulosederivate in allen Zuständen erschöpfend beschrieben werden; abgesehen von Übergängen, wie sie anscheinend bei mittlerer Quellung im Falle der Acetylcellulose vorliegen, wird man natürlich auch sonst auf Abweichungen gefaßt sein müssen. Solange diese aber nur Erweiterungen darstellen, die durch die Modelle selbst schon nahegelegt werden, wie die Deformation und eventuelle Kristallisation der amorphen Zwischenbereiche im zweiten Grenzfall, wird den Modellen wohl weiterhin ein heuristischer Wert zukommen.

#### IV. Das Verhältnis von kristallisierter und amorpher Substanz.

Schon bei den ersten Röntgenuntersuchungen der Faserstoffe fiel die starke diffuse Streuung — allgemeine Schwärzung des Untergrundes — auf. Man hat sie richtig als Folge von amorphen Anteilen der Faser gedeutet. Die Schätzungen über das Verhältnis des kristallisierten und amorphen Anteils führten bei der negativen Faser zur Auffassung einer gleichen Größenordnung der beiden Mengen. Leider sind wir bezüglich der quantitativen Seite des Problems auch heute noch nicht viel weiter.

Hingegen liegen zahlreiche Beobachtungen vor, die darauf hinweisen, daß Verschiebungen dieses Verhältnisses möglich sind. So haben Heß u. Trogus<sup>68)</sup> durch eine entsprechende Nachbehandlung bei Herstellung verschiedener Cellulosederivate besonders klare Diagramme, also einen hohen Anteil an kristallisierter Substanz erzielen können. Bion<sup>69)</sup> betont, daß durch Behandlung mit Metallsalzen die Diagramme von nativen Fasern sehr viel klarer werden, also die amorphe Substanz anscheinend verschwindet. In diesem Zusammenhang sind die Beobachtungen des Verfassers mit F. Schoßberger<sup>47)</sup> sowie mit Philipp u. Kainz<sup>43)</sup> zu nennen, die bei den Goldeinlagerungsversuchen u. a. eine Zunahme der Intensität der Cellulose-Interferenzen auf das Mehrfache feststellen konnten. Es liegt die Deutung nahe, daß die Menge des kristallisierten Anteils auch auf das Mehrfache zunimmt. Hier ist zum erstenmal eine Handhabe für eine quantitative Betrachtung gegeben. Wenn die Menge des kristallisierten Anteils z. B. auf das Dreifache ansteigt, so kann sie vor der Behandlung höchstens 30% betragen haben.

Auch bei zunehmender Quellung kann, wie schon erwähnt<sup>68)</sup>, eine Veränderung, u. zw. eine Abnahme der Menge des kristallisierten Anteils, stattfinden. Auch Dehnungen können — wohl im Zusammenhang mit der dabei stattfindenden Quellungsänderung — eine Verschiebung des Mengenverhältnisses bewirken. So spricht, wie oben ausgeführt, das Auftreten des Cellulosediagramms erst im weiteren Verlauf der Dehnung der Hermansschen Fäden für das allmähliche Entstehen der kristallisierten Phase<sup>65)</sup>. In sehr überzeugender Weise haben Hermans u. Platzek<sup>64)</sup> diesen Sachverhalt durch ihre polarisationsoptischen Untersuchungen dargetan. Wir kommen so zu der Auffassung, daß den amorphen Bereichen auch in mengenmäßiger Hinsicht eine sehr viel größere Bedeutung zukommt — selbst im Falle der gut kristallisierten nativen Faser — als wohl allgemein angenommen wird. Weitere quantitative röntgenographische Untersuchungen sind allerdings noch notwendig; sie versprechen interessante Aufschlüsse.

\* \* \*

Die auf dem behandelten Gebiet arbeitenden führenden Forscher haben ihre Ansichten verschiedentlich dargelegt, in vieler Hinsicht eingehender und vollständiger, als dies hier geschehen konnte. Was die vorliegende Zusammenfassung rechtfertigen soll, war — neben der Darstellung einiger eigener Untersuchungen — die möglichst objektive Nebeneinanderstellung der verschiedenartigen Auffassungen. Es wurden dabei die experimentellen Ergebnisse in den Vordergrund gestellt, um so recht zu zeigen, wie vielfach noch Versuch gegen Versuch steht. Eine endgültige Bereinigung auf diesem Gebiet wäre sicher sehr wünschenswert. Von einer umfassenden und abschließenden Theorie wird man aber erst sprechen dürfen, wenn sie alle ernst zu nehmenden Experimente erklärt. Die Kritik an entgegenstehenden Experimenten hätte an diesen selbst einzusetzen, nicht an den Ergebnissen.

Ein Prüfstein für gegensätzliche Auffassungen und zugleich ein Schlüsselproblem ist wohl die Frage des Lösungszustandes von Cellulose als Viscose und in Schweizer-Reagens, für dessen Klärung eine Überprüfung aller in Betracht kommenden Versuche sich sicher lohnen würde.

Im vorliegenden Aufsatz wurden die mechanischen Eigenschaften, so vor allem der Zusammenhang der Deformationen mit den wirksamen Kräften, beseitigt gelassen. Neben zahlreichen älteren Arbeiten mehr beschreibenden Inhalts zeichnen sich in neuerer Zeit auch hier schon Ansätze einer rationellen Theorie ab. Vor allem sind wohl die Untersuchungen von

<sup>65)</sup> Kolloid-Z. 88, 172 [1939].

<sup>66)</sup> Hermans u. Platzek, ebenda 87, 296 [1939]; Hermans, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 42, 8 [1939].

<sup>68)</sup> Z. B.: Z. physik. Chem. Abt. B. 12, 268 [1931].

<sup>69)</sup> F. Bion, Helv. physica Acta 1, 165 [1928].

Mark, K. H. Meyer, de Boer und Hermans hervorzuheben. Namentlich der letztgenannte Forscher hat in seinen vielfach erwähnten Arbeiten den Versuch unternommen, das mechanische Verhalten unmittelbar an die Geometrie der Deformationsvorgänge anzuschließen. Die Darstellung dieser Zusammenhänge bedürfte aber eines eigenen Aufsatzes.

Unerwähnt sind auch zwei für feinbauliche Untersuchungen im festen Zustand höchst bedeutsame Methoden geblieben: die Elektronenbeugung und das Elektronenmikroskop. Wenn mit diesen Hilfsmitteln auch bisher auf unserem besonderen Gebiet noch keine entscheidenden Ergebnisse erzielt worden sind, so darf doch erwartet werden, daß ihnen in der Zukunft auch hier eine große Bedeutung zufällt. Die neueren Elektronenbeugungsversuche namentlich am Thieffenschen

Institut<sup>70)</sup>, sowie die elektronenmikroskopischen Arbeiten aus dem gleichen Institut<sup>71,72)</sup>, den Forschungsinstituten von Siemens & Halske<sup>71)</sup>, der AEG<sup>72)</sup>, dem Hochspannungslaboratorium der Technischen Hochschule Berlin<sup>73)</sup> und dem Laboratorium M. v. Ardenne<sup>74, 75)</sup> zeigen, welcher Stand der Technik in apparativer Hinsicht wie in der Anwendung auf Probleme des kolloiden Zustandes hier schon erreicht werden konnte.

<sup>70)</sup> Th. Schoon, diese Ztschr. 52, 245, 260 [1939]; Th. Schoon u. R. Haul, Z. physik. Chem. Abt. B. 44, 109 [1939].

<sup>71)</sup> B. v. Borries u. E. Ruska, Naturwiss. 27, 281, 577 [1939]; H. Ruska, ebenda 27, 287 [1939]; G. A. Kausche, E. Pfankuch u. H. Ruska, ebenda 27, 292 [1939].

<sup>72)</sup> E. Brüche u. E. Haagen, ebenda 27, 809 [1939].

<sup>73)</sup> D. Beischer u. F. Krause, ebenda 25, 1 [1937]; D. Beischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 375 [1938]; D. Beischer u. F. Krause, diese Ztschr. 51, 331 [1938].

<sup>74)</sup> Naturwiss. 28, 113 [1940]; Z. Physik 108, 338 [1938]; 112, 744 [1939]; 114, 379 [1939].

<sup>75)</sup> M. v. Ardenne u. D. Beischer, diese Ztschr. 53, 103 [1940]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 270 [1940]. Eingeg. 22. Dezember 1939. [A. 9.]

## Zur Isolierung von Bakteriendehydrasen

Von Dozent Dr. WILHELM FRANKE und BASUDEV BANERJEE,

Chem. Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften, München

### I. Übersicht.

Während über Gärungs- und Oxydationsleistungen zellfreier Säfte und Extrakte aus Hefe und teilweise auch Schimmelpilzen eine umfangreiche Literatur vorliegt, sind die Schrifttumsangaben über isolierbare Desmolasen von Bakterien ziemlich vereinzelt und unsystematisch.

Ein früher Versuch Buchners (1906), das bei der Hefezymase bewährte Preßsaftverfahren auch auf das glykolytische Ferment der Milchsäurebakterien<sup>1)</sup> sowie auf das alkoholsäuernde Prinzip der Essigbakterien<sup>2)</sup> anzuwenden, führte nicht zum Erfolg. Erst mehr als 20 Jahre später glückte Stephenson<sup>3)</sup> auf dem Wege der Autolyse die erstmalige einwandfreie Abtrennung eines bakteriellen Oxydationsferments, der Lactico-dehydrase des B. coli, von der Zellstruktur, ein Ergebnis, das sich später auch bei anderen Bakterien (z. B. Gonokokken<sup>4)</sup>) realisieren ließ. 1929 konnte Stickland<sup>5)</sup> die Formico-dehydrase aus B. coli auf Grund ihrer erheblichen Beständigkeit gegen langdauernde Einwirkung von Verdauungsenzymen + Fluorid von den übrigen Zellddehydrasen abtrennen und in zellfreie, doch stark zelltrümmert-haltige „Lösung“ überführen. Gale<sup>6)</sup> hat 1939 die Befunde Sticklands an Zelltrümmersuspensionen des gleichen Organismus, die in der naßmahlenden Bakterienmühle von Booth u. Green<sup>7)</sup> erhalten worden waren, bestätigt und erweitert. Nach demselben Verfahren hat dieser Autor kürzlich, zusammen mit Stephenson<sup>8)</sup>, die Isolierung einer löslichen, coenzymabhängigen Malico-dehydrase aus B. coli durchgeführt. Nimmt man noch den Befund der v. Eulerschen Schule<sup>9)</sup>, daß im Extrakt wiederholt gefrorener Colibakterien eine — durch Codehydrase II zu voller Aktivität ergänzbare — Glutaminsäure-dehydrase nachweisbar ist, und die Angabe Yamaguchi<sup>10)</sup>, wonach Berkefeld-Filtrate kurze Zeit autolyseierter Suspensionen von B. pyocyaneum eine wirksame Indophenol-oxydase enthalten sollen, hinzu, so dürften die wesentlichen Arbeiten über die Isolierung von Bakterien-desmolasen ziemlich vollständig zitiert sein.

### II. Untersuchungen an „Friersäften“.

Von den bisher zur Enzymfreilegung aus Bakterien in Anwendung gekommenen drei Methoden, der Autolyse, dem Zermahlen der Zellen in Spezialmühlen und der Strukturzerstörung durch wiederholtes Frieren und Auftauen, haben wir zunächst die letztere eingehender geprüft, da sie aller Voraussicht nach ein ziemlich „schonendes“ Verfahren darstellte, das — von dem oben erwähnten, bereits in den Zeitraum der vorliegenden Untersuchung fallenden Einzelbefund an einem Bakterium abgesehen — schon vor mehr als 25 Jahren<sup>11)</sup> und in neuester Zeit wieder in den Händen von Lynen<sup>12)</sup> bei Hefe zu ermunternden Erfolgen geführt hat.

14 verschiedene, den Familien der Coccaceen, Bacteriaceen, Bacillaceen und Spirillaceen angehörige Bakterienarten wurden auf Bouillonagar gezüchtet, das Zellmaterial geerntet, wiederholt gewaschen und nach dem Abzentrifugieren 5mal in flüssiger Luft gefroren und wieder aufgetaut, wobei meist Verflüssigung eintrat.

Nach dem Verdünnen mit einem dem Feuchtgewicht der eingesetzten Bakterienmenge ungefähr entsprechenden Volumen Phosphatpuffer (pH 7,5) und 12stündigem Stehenlassen wurde zentrifugiert und der gewonnene, praktisch klare und zellfreie, meist schwach gelb gefärbte „Friersaft“ im Methylblauversuch nach Thunberg auf sein Dehydrierungsvermögen gegenüber organischen Säuren untersucht. Da Vorversuche an verschiedenen Arten intakter („ruhender“) Bakterien ergeben hatten, daß sich nach der Methylblau-technik — im Gegensatz zur aeroben Methodik<sup>13)</sup> — mit einiger Regelmäßigkeit und in größerer Aktivität nur die Dehydrasen der Milchsäure, Bernsteinsäure und allenfalls Ameisensäure nachweisen lassen (wozu in einigen Fällen noch Äpfelsäure, Brenztraubensäure, Glutaminsäure und vielleicht einige andere kommen), wurde zur Orientierung in den Friersaftversuchen nur auf die Donatoraktivität der erstgenannten drei Säuren systematisch geprüft.

Das erste Versuchsergebnis war, daß die zellfreien Friersäfte Lactico-, Succino- und Formico-dehydrase in wechselnder Aktivität, je nach der Bakterienart, enthalten. Meist ist die Wirksamkeit der drei Dehydrierungsfermente in der angegebenen Reihenfolge abgestuft, u. a. auch in B. coli, dessen Friersäfte unter sämtlichen untersuchten Bakterien-spezies die beste Durchschnittsaktivität aufwiesen; in anderen Fällen kann nur eine Dehydrase in größerer Menge isoliert werden, z. B. Lactico-dehydrase aus Sarcina lutea, Succino-dehydrase aus Bac. megatherium.

a) Um ein ungefähres Bild der im einzelnen erheblichen quantitativen Unterschiede zu geben, seien in der folgenden Tabelle die auf ein Durchschnittstrockengewicht der Friersäfte von 10 mg/cm<sup>3</sup> korrigierten Entfärbungszeiten t im „Normalansatz“ (Gesamt-volumen 4,0 cm<sup>3</sup>, T = 37,5°)

1,0 cm<sup>3</sup> Friersaft 0,5 cm<sup>3</sup> m/5-Phosphatpuffer pH 7,5  
1,0 cm<sup>3</sup> m/10-Substratlösung 0,5 cm<sup>3</sup> Methylblau 1:5000 (~ m/2000)  
für 5 verschiedene Bakterienarten angegeben:

Donator	t (min.)				
	Microc. aureus	Sarc. lutea	B. coli	B. vulgare	Bac. megatherium
—	>360	>360	>360	>360	>360
Formiat	>360	>360	120	62	>360
Lactat	11,5	8,5	5,5	33	>360
Succinat	22	210	21	72	11

Ergänzt man die Friersäfte durch Codehydrasezusatz, so lassen sich in ihnen weitere Dehydrasen nachweisen, u. a. die der Glutaminsäure, Äpfelsäure und Glucose.

b) Verwendet wurde ein codehydrase-II-haltiges Cozymasepräparat (nach v. Euler, Albers u. Schenk<sup>14)</sup>). Die Ansätze mit Milch- und Äpfelsäure erhielten außerdem einen Zusatz von m/30-Semicarbazid zur Bindung der durch Dehydrierung gebildeten, hemmend wirkenden Ketonsäuren<sup>15)</sup>. In einem bis auf das erlöhte Gesamtvolumen von 6 cm<sup>3</sup> dem obigen „Normalansatz“ entsprechenden Versuch mit Coli-Friersaft wurden z. B. die folgenden Entfärbungszeiten gemessen (in Minuten):

ohne Donator	150	mit Succinat	33
mit Lactat	4,5	mit Glucose	55
mit Glutamat	7,5	mit Formiat	83
mit Malat	25		

<sup>10)</sup> W. Franke u. Peris, Biochem. Z. 295, 61 [1937].

<sup>11)</sup> H. v. Euler, Albers u. Schenk, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 240, 113 [1936].

<sup>12)</sup> Vgl. D. E. Green u. Mitarb., Biochemical J. 30, 1489, 2095 [1936]; 31, 865 [1937].

<sup>1)</sup> E. Buchner u. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 349, 125 [1906].

<sup>2)</sup> E. Buchner u. Gault, ebenda 349, 140 [1906].

<sup>3)</sup> M. Stephenson, Biochemical J. 22, 605 [1928].

<sup>4)</sup> E. S. G. Barron u. Hastings, J. biol. Chemistry 100, 155 [1933].

<sup>5)</sup> L. H. Stickland, Biochemical J. 23, 1187 [1929].

<sup>6)</sup> E. F. Gale, ebenda 33, 1012 [1939].

<sup>7)</sup> V. H. Booth u. Green, ebenda 33, 855 [1938].

<sup>8)</sup> E. F. Gale u. Stephenson, ebenda 33, 1245 [1939].

<sup>9)</sup> E. Adler, Hellström, Günther u. v. Euler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 255, 14 [1938].

<sup>10)</sup> S. Yamaguchi, Acta phytochem. 10, 171 [1937].

<sup>11)</sup> H. H. Dixon u. Atkins, Proc. Roy. Soc. Dublin 14, 1 [1913].

<sup>12)</sup> F. Lynen, Liebigs Ann. Chem. 539, 1 [1939].