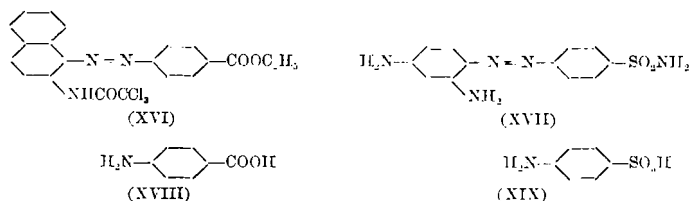


wurde die Substanz XVI, das Trichloracetyl-Derivat des 2-Amino-naphthalin-(1-azo-1')-benzoesäure-(4')-äthylesters:



Die chemische Formel dieser Verbindung erinnert an diejenige des Protosil rubrum (XVII). Während aber die chemotherapeutisch wirksame Grundsubstanz der Protosile die p-Amino-benzolsulfosäure (XIX) ist, enthält die Substanz von Bergmann erstaunlicherweise p-Amino-benzoe-

säure (XVIII), die nach neueren Untersuchungen⁴⁰⁾ in manchen Fällen geradezu das Gegenteil eines Chemotherapeutikums, nämlich ein Bakterienwuchsstoff, ist.

Die experimentelle Chemotherapie der Lepra ist ein noch in der Entwicklung stehendes Forschungsgebiet. Aber schon jetzt dürfte es sich empfehlen, einzelne Vertreter derjenigen Substanzgruppen, die in Tierversuch eine Wirkung erkennen lassen, an Leprösen auszuprobieren. Nur so wird es möglich sein, festzustellen, ob das Tierexperiment in seiner bisherigen Ausführungsform zur Weiterentwicklung der Lepratherapie überhaupt geeignet ist. Unsere ersten Bemühungen in dieser Richtung sind durch den Krieg zunichte geworden. Aber in jüngster Zeit haben sich wieder Möglichkeiten eröffnet, die hoffentlich zur Klärung dieser Frage beitragen werden.

Eingeg. 9. Oktober 1941. [A. 87.]

⁴⁰⁾ Vgl. R. Kuhn, diese Ztschr. 55, 1 [1942].

Lichtmikroskopische und übermikroskopische Untersuchungen an natürlichen und künstlichen Cellulosefasern¹⁾

Von Dr. O. EISENHUT und Dr. E. KUHN, Reichsamt für Wirtschaftsausbau, Berlin

Nachdem bisher die optischen Untersuchungen der Cellulosefasern noch Fragen über den morphologischen Aufbau der Natur- und Kunstfasern offen ließen, war es naheliegend, mit Hilfe des Übermikroskops zu versuchen, weitere Einzelheiten zu erfahren. Derartige Untersuchungen berechtigten gleichzeitig zu der Hoffnung, daß der bisher unerforschbare Bereich zwischen den lichtmikroskopischen und den röntgenographischen Untersuchungen überbrückt und damit unsere Kenntnis über den Aufbau der Cellulosefasern vertieft werden würde.

Der Feinbau natürlicher Cellulosefasern wurde bisher hauptsächlich an Baumwollhaaren und Ramiefasern mittels lichtmikroskopischer und röntgenographischer Methoden untersucht. Die Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop (im folgenden kurz mit L.M. bezeichnet; entsprechend Ü.M. für Übermikroskop) ergaben den Aufbau der Fasern aus Fibrillen, deren Dicken sich mit Hilfe des Ultraviolettmikroskops zu etwa 0,2 μ^2 bestimmen ließen. Aus den röntgenographischen Untersuchungen wurde geschlossen, daß die Cellulosemoleküle kristallgittermäßig geordnet sind. Die Größe des Elementarkörpers wurde zu 8,35·10,3·7,9 Å berechnet, und für den kristallisierten Bereich, das sog. Micell, wurden Ausmaße von etwa 60 Å Breite und mindestens 600 Å Länge angegeben.

Die Kunstfasern, die in ähnlicher Weise mit dem L.M. untersucht wurden, ließen bisher keine Fibrillenstruktur erkennen, sie zeigten im Gegenteil einen regellosen Aufbau. Ihr Röntgendiagramm ergab ein von der natürlichen Cellulose etwas abweichendes Strukturbild, das der sog. Hydratcellulose, jedoch sind, ebenso wie bei den Naturfasern, Molekülgitter und Micelle vorhanden.

Einige bisher erschienene Arbeiten befassen sich bereits ausführlich mit der Ü.M.-Untersuchung von Cellulosefasern. Die ersten Ü.M.-Bilder von H. Ruska²⁾ und H. Ruska u. M. Kretschmer³⁾ zeigen z. T. gewisse Gegensätze zu den bisherigen Ergebnissen aus L.M.-Untersuchungen, die auf die Anwendung zu dicker Präparate zurückzuführen sind. In einigen Bildern von abgebauten Baumwollhaaren sind jedoch auch langfädige Strukturelemente mit Dicken bis herab zu 0,005 μ zu erkennen.

In einem Bericht von H. Jentgen⁴⁾ werden einige Ü.M.-Aufnahmen besprochen, die H. Mahl von Papierzellstoff und verschiedenen Zellwollen gewonnen hat, die zur Erzielung dünnster Schichten in der Kugelmühle bzw. im Porzellanmörser gemahlen waren. Bei den Aufnahmen von Zellstoff sieht man ein Netzwerk von verschiedenen breiten Bändern, die selbst wieder aus einzelnen feinen Fäden zu bestehen scheinen, also eine deutliche Fibrillenstruktur aufweisen. Die Aufnahmen der Zellwollen zeigen i. allg. nur unregelmäßig begrenzte, formlose, zerquetschte Gebilde. Erwähnt werden in dieser Arbeit und besonders in einer neueren Arbeit von H. Mahl⁵⁾ Beobachtungen über Aufblähungen in Kunstfasern während der Elektronenbestrahlung im Ü.M. und eine mit der Aufblähung verbundene allmähliche Durchstrahlbarkeit von anfänglich undurchstrahlbaren Teilen. Über solche Veränderungen durch Elektronenbestrahlung berichten auch E. Franz, L. Wallner u. E. Schiebold⁶⁾.

K. Heß, H. Kießig u. J. Gundermann⁷⁾ bringen im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über Vermahlungsvorgänge bei

Cellulose ebenfalls Bilder von vermahlenem Zellstoff. Sie finden u. a. Fibrillenbündel mit z. T. sehr feinen Fibrillen mit Dicken bis herab zu 0,01 μ , die als Grundfibrillen bezeichnet werden.

In allen Arbeiten wird auf die Schwierigkeit hingewiesen, genügend dünne Faserpräparate herzustellen; auch in der vorliegenden Arbeit lag anfänglich die Hauptschwierigkeit in der Herstellung geeigneter Faserschichten, die aber nach Ausbildung eines besonderen Herstellungsverfahrens weitgehend beseitigt werden konnte.

Herstellung der Präparate für die Ü.M.-Untersuchungen.

Aus den bekannten Absorptionskurven von 70-kV-Elektronen in Materie⁸⁾ konnte entnommen werden, daß für die Ü.M.-Untersuchung von Cellulose Schichten von höchstens einigen Zehntel μ Dicke in Betracht kommen. Da Mikrotomschnitte solcher Dicke sich mit den heutigen Hilfsmitteln nicht herstellen lassen (bestenfalls erzielt man Schnitte von 1 μ Dicke oder etwas weniger), wurde zunächst versucht, von den Fasern mit Hilfe des Mikrotoms sehr schräge Längsschnitte zu erzeugen in der Hoffnung, daß das sehr dünn auslaufende Schnittende zur Untersuchung geeignet ist. Diese Versuche brachten jedoch keine zufriedenstellenden Erfolge. Erst durch Breitquetschen solcher Faserlängsschnitte zwischen zwei Deckgläschen gelang es, genügend dünne Schichten zu bekommen (Methode I). Es ist dabei aber unvermeidbar, daß der Zustand der inneren Struktur der Faser teilweise zerstört wird; gelegentlich splintern beim Quetschen jedoch sehr dünne Stücke ab, die dem Druck nicht unmittelbar ausgesetzt sind und daher, falls sie im Ü.M. durchstrahlbar sind, den ursprünglichen Zustand der Faser bildgetreu erkennen lassen.

Nach einer anderen Methode (Methode II), nach der die Mehrzahl der vorliegenden Präparate hergestellt wurde, wird die leichte Quellbarkeit der Fasern, z. B. in verd. Kupferoxydammoniak-Lösung (Kuoxam) benutzt, um die für die Ü.M.-Aufnahmen erforderlichen dünnsten Schichten zu gewinnen. Zu diesem Zweck werden ganze Fasern oder auch Faserlängsschnitte zwischen zwei Deckgläschen langsam auf ein Mehrfaches ihres Durchmessers gequollen und durch wiederholtes leichtes Aufdrücken des oberen Deckgläschens, z. B. mit Hilfe eines Glasstabes, breitgepreßt. Dabei lösen sich von der Faser mehr oder weniger feinste Schichten oder Fäserchen ab, von denen sich ein Teil für die Ü.M.-Untersuchung als geeignet erweist. Die auf diese Weise erhaltenen dünnsten Objekte werden durch Nachwaschen mit Wasser vom Kuoxam befreit und nach Abheben des Deckgläschens, an dem sie gewöhnlich anhaften, vorsichtig mit einer feinen Glasspitze davon abgelöst, u. U. unter Verwendung stark verdünnter Natronlauge, worauf sie nach weiterem Auswaschen und Verdunsten des Wassers sehr schnell austrocknen. Man kann auch das Wasser durch Alkohol verdrängen und dann die Objekte trocknen lassen, wodurch ein zu starkes Anhaften der Schichten an der Glasoberfläche vermieden wird. Die getrockneten Präparate werden mit einer feinen Glasspitze auf die Objektträgerblende so gebracht, daß die Stelle, die man untersuchen möchte, über die Blendenöffnung (0,1 mm Dmr.) zu liegen kommt, darauf wird das Präparat an einzelnen Stellen mit etwas Zaponlack auf der Blende festgekittet, um ein Abfallen oder Abfliegen infolge elektrischer Aufladung zu verhindern. Bei sehr feinen Schichten ist es oft von Vorteil, die Präparate in nassem Zustand auf die Blende zu bringen und in einem Tropfen Wasser aufzutrocknen zu lassen.

Alle diese Handhabungen, die Geduld und Fingerfertigkeit erfordern, sich aber bei einiger Übung gut durchführen lassen, erfolgen unter ständiger Lupe- oder Mikroskopbeobachtung. Man

¹⁾ Kurze Vorveröffentlichung; E. Kuhn, Melland Textilber. 22, 249 [1941].

²⁾ W. Jergin, Protoplasma 32, 116 [1939].

³⁾ Kolloid-Z. 92, 276 [1940].

⁴⁾ Ebenda 93, 163 [1940].

⁵⁾ Jontgens Kunstseide u. Zellwolle 23, 76 [1941].

⁶⁾ Kolloid-Z. 98, 7 [1941].

⁷⁾ Ebenda 97, 36 [1941].

⁸⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 49, 64 [1941].

⁹⁾ P. Lenard u. A. Becker, Hdb. d. Exp. Phys., Bd. 14.

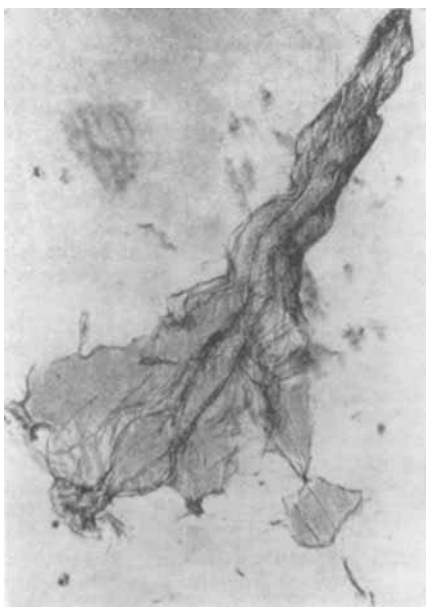


Abb. 1. Baumwolle, gequollen und gepreßt.
Vergr. 83fach.



Abb. 2. Baumwolle, Teil aus Abb. 1.
Vergr. 375fach.

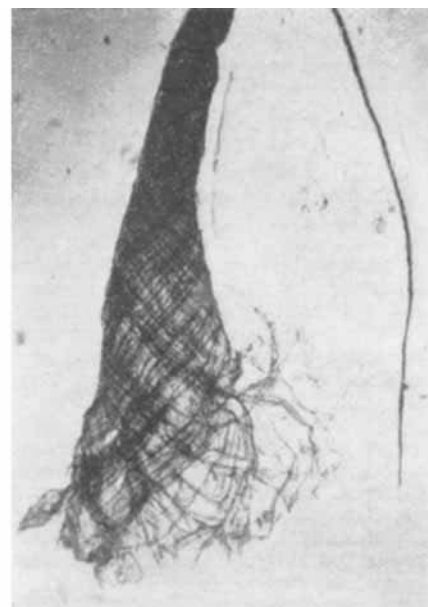


Abb. 3. Ramiefaser, gequollen, gepreßtes und ungepreßtes Ende.
Vergr. 27fach.

hat dadurch die Möglichkeit, jede Phase der Quellung und das Ablösen von Schichten oder Teilchen beim Pressen genau zu verfolgen, und kann sich die Stellen aussuchen, die man für Ü.M.-Untersuchung für geeignet hält. Da die Präparate an sich schon verhältnismäßig stabil sind, ist eine Trägerfolie auf der Blende oft überflüssig.

Als Vorteil der beschriebenen Arbeitsweisen sei angeführt, daß die Aufbauelemente der Fasern z. T. in sehr schonender Weise gelockert und voneinander gelöst werden, wodurch im Gegensatz zum Verfahren der Herstellung dünnster Schichten durch Mahlen der Fasern ein noch ungestörtes Bild der ursprünglichen Aufbauart der Fasern gefunden werden kann. Die wesentliche Übereinstimmung der nach den Methoden I und II erhaltenen Präparate im Befund des Ü.M. beweist gleichzeitig, daß bei der Quellbehandlung die ursprünglichen Eigenschaften der Fasern nicht geändert werden.

Lichtmikroskopische Beobachtungen bei der Herstellung der Präparate.

Naturfasern.

Baumwolle.

Abb. 1 stellt ein Baumwollhaar dar, das nach der Präparationsmethode II am einen Ende durch Kuoxam aufgequollen und dann breitgepreßt wurde. Abb. 2 ist eine höhere Vergrößerung davon. Man erkennt in der Faserwand die äußerst feinen, parallel nebeneinander liegenden Fibrillen, deren Dicke sich zu $0,2-0,3 \mu$ schätzen läßt. An vielen Stellen ist auch eine kreuzweise Anordnung ersichtlich, die durch das Übereinanderlagern mehrerer Schichten, z. B. von Vorder- und Rückwand, zustande kommt. Der das Lumen begrenzende Innenschlauch ist deutlich zu erkennen. Bei stärkerem Quellen und Pressen lösen sich die i. allg. fest aneinander haftenden Fibrillen voneinander und zerreißen schließlich bei noch stärkeren

Drucken. Das Abtrennen der Fibrillen aus dem Gesamtverband erfolgt jedenfalls viel leichter als das Reißen der einzelnen Fibrillen.

Ramiefaser.

Das Verhalten der Ramiefaser soll ausführlicher gezeigt werden, da sich entsprechend der kräftigeren Strukturausbildung dieser Faser die charakteristischen Erscheinungen hier besser zeigen lassen als bei der Baumwolle. In Abb. 3 ist ein gequollenes und gepreßtes Faserende und daneben das nur gequollene, aber nicht gepreßte andere Ende wiedergegeben. Man sieht in dem gepreßten Teil sehr eindrucksvoll die spiralförmige Anordnung der Fibrillen bzw. Fibrillenbündel in der äußersten Wandschicht. Ob im Faserinneren die Anordnung der Fibrillen die gleiche ist, läßt sich nicht eindeutig feststellen, ist jedoch sehr wahrscheinlich. Auf die nur 27fache Vergrößerung sei besonders hingewiesen. Abb. 4 zeigt eine beim Pressen aufgeplatzte Faser, bei der sich eine äußere Wandschicht abgelöst hat, in der eindeutig die parallele Anordnung der Fibrillen festzustellen ist. Der Übersicht halber sei noch Abb. 5 von einem Faserquerschnitt (10μ Mikrotomschnitt) gezeigt, der stark gequollen und dann mit Kongorot angefärbt wurde. Die ursprünglich runde Querschnittsform hat sich infolge der Schrumpfung während des Anfärbens zu der ungleichmäßigen Form verzerrt. Das Bild zeigt das bekannte Ringsystem, dessen Deutung zwar noch umstritten ist, das aber wahrscheinlich auf einer konzentrischen Anordnung von einzelnen Faserschichten (Lamellen) beruht.

Flachs, Hanf, Zellstoff.

In den Aufnahmen dieser Fasern ist dieselbe Fibrillenstruktur und das Vorhandensein von Wandschichten festzustellen, weshalb auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet wird. Als Beispiel sei nur Abb. 6 gebracht, die eine Flachsfaser darstellt, bei der sich



Abb. 4. Ramiefaser, gequollen und gepreßt. Abgelöste Wandschicht.
Vergr. 375fach.

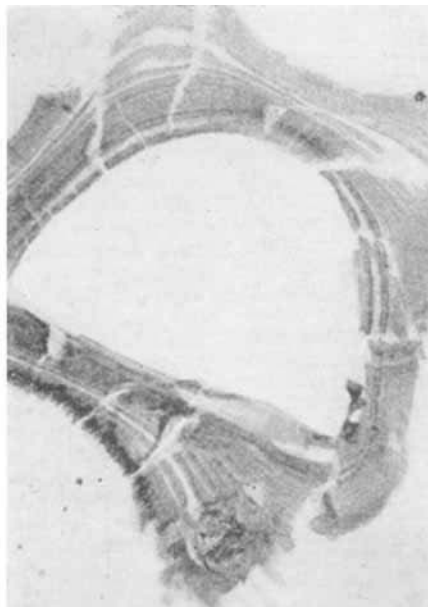


Abb. 5. Ramiefaser, Querschnitt, gequollen.
Vergr. 375fach.

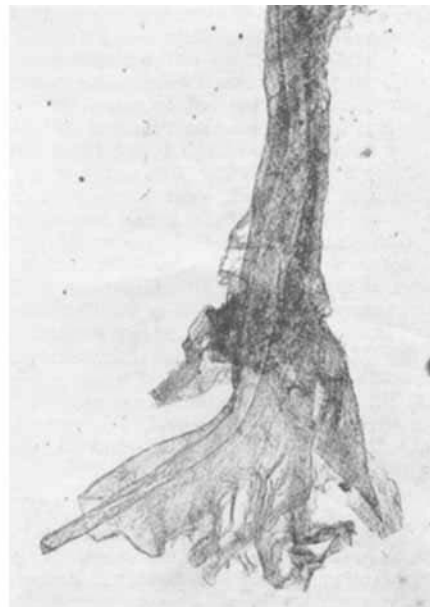


Abb. 6. Flachsfaser, gequollen und gepreßt.
Vergr. 90fach.

Die Abb. 9, 12 und 14 entsprechen der Originalgröße, alle übrigen sind im Verhältnis 4:3 verkleinert.
Die angegebenen Vergrößerungen beziehen sich auf die Originale.

durch das Quellen und Quetschen einzelne Wandschichten geweitet und zum Teil abgelöst haben.

Auf den allen untersuchten Naturfasern gemeinsamen Charakter des starken Zusammenhangs der Fibrillen untereinander (Verklebung) sei nochmals besonders hingewiesen.

Abgebaute Baumwoll-Linters.

In einer früheren Arbeit¹⁰⁾ wurde gezeigt, daß bei einem Abbau der Baumwollhaare neben einer Polymerisationsgradverminderung, d. h. Verkürzung der Cellulose-Molekülketten durch Spaltung auch Veränderungen der inneren Festigkeit auftreten, die sich u. a. in einem Leichtlöslichwerden in Natronlauge äußern. Durch verschiedene chemische oder thermische Behandlung abgebaute Linters zeigen bei der Behandlung nach Methode II folgendes Verhalten:

Durch Beuche und Bleiche abgebaute Linters mit einem Polymerisationsgrad von etwa 1000, wie sie als Ausgangsstoff für die Kunstseide- und Zellwollherstellung Verwendung finden, verhalten sich praktisch noch wie unbehandelte Baumwollhaare mit einem Polymerisationsgrad um 2000, d. h. sie zeigen Kugelquellung und ergeben beim Pressen eine breite zusammenhängende Schicht mit fest aneinanderhaftenden Fibrillen, ähnlich wie es in Abb. 1 dargestellt ist. Dieselben Linters aber, z. B. thermisch auf einen Polymerisationsgrad von etwa 450 abgebaut, zeigen nicht mehr die charakteristische Kugelquellung, sondern anfänglich eine schlauchförmige Quellung und dann ein unregelmäßiges Aufplatzen. Beim Pressen zerfallen sie in größere, in sich noch zusammenhängende Fetzen oder teilweise schon in Fibrillenbündel. Bei noch weiter abgebauten Linters, z. B. bis zum Polymerisationsgrad 230, entstehen beim Pressen, wie Abb. 7 zeigt, viele feine Bruchstücke, in denen sich noch gut die Einzelfibrillenstruktur feststellen läßt. Abb. 8 zeigt nebeneinander das Verhalten von Linters mit den Polymerisationsgraden 1000, 450 und 230.

Dieser I.M.-Befund des Verhaltens beim Abbau der Naturfaser steht völlig im Einklang mit der in der zuletzt genannten Arbeit festgestellten Beobachtung der Zunahme der alkalilöslichen Bestandteile beim Abbau. Er zwingt zu dem Schluß, daß durch den thermischen Abbau eine Lockerung des Gefüges des Baumwollhaares eintritt, so daß die Trennung der ursprünglich in der Faser auf bisher unbekannte Weise fest zusammenhängenden Fibrillen erleichtert wird. Durch das gleichzeitige Spröderwerden beim Abbau zerbrechen die Fibrillen und Fibrillenbündel beim Pressen in kürzere Stücke. Außerdem wird beim Abbau die Cuticula zerstört, die bei der normalen Faser die Kugelquellung bedingt.

Ein wesentlicher Unterschied der Wirksamkeit verschiedener Abbaumethoden (thermisch, alkalisch oder sauer), wie er in der obengenannten Arbeit festgestellt wurde, konnte hier nicht beobachtet werden, was auch nicht verwunderlich ist, da die Quellung und Quetschung keine so definierte Behandlung darstellt wie die Löslichkeit der Fasern in Natronlauge.

Die Beobachtung bei thermisch abgebauten Linters über die Abnahme der inneren Festigkeit läßt gewisse Schlüsse auf das geringe Zusammenhalten der Fibrillen beim Quellen und Quetschen der Kunstfasern zu, die sich, wie im folgenden gezeigt wird, bestätigen.

Kunstfasern.

Normale Viscosefasern.

Viscose-Kunstseide (Polymerisationsgrad um 250), Viscose-Zellwolle (Polymerisationsgrad um 250), hochpolymere Viscose-Zellwolle (Polymerisationsgrad um 500).

Diese wie auch die übrigen untersuchten Kunstfasern verhalten sich beim Quellen und Pressen ganz anders als die Naturfasern. Es bilden sich keine breiten, zusammenhängenden Schichten, die, wie bei den Naturfasern die Fibrillen enthalten, sondern die Kunstfasern teilen sich, wie Abb. 9 und 10 im Falle der Viscose-Kunstseide zeigen, in wenige dicke Faserstränge auf, die sich bei stärkerem Pressen in noch mehr oder weniger feinere Fibrillen weiter unterteilen und schließlich in kurze Stücke zerbrechen. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Naturfasern fehlt diesen Fibrillen der innere Zusammenhalt fast völlig. Die feinsten auftretenden Stränge haben immer noch ein Mehrfaches der Dicke einer Baumwollfibrille. Es ist anzunehmen, daß diese fibrillenartigen Gebilde in der Kunstfaser mit einer geringen Haftung untereinander vorgebildet sind. Beim Quellen erfolgt dann eine Lockerung des Gefüges und anschließend beim Pressen die Trennung der feinen Faserbündelchen und ihr Zerfall in kleinere und größere Bruchstücke, ähnlich wie bei abgebauten Naturfasern.

Ein wesentlicher Unterschied konnte zwischen diesen drei Fasertypen nicht festgestellt werden.

Spezialfasern.

Cuprama (Kupferoxydammoniak-Faser, Polymerisationsgrad um 500). Obwohl diese Faser ungefähr denselben Polymerisationsgrad besitzt wie die obenerwähnte hochpolymere Viscose-Zellwolle, zeigt sie die Absplitterung wesentlich feinerer Faserstränge (Abb. 11).

Spezial-Viscose-Zellwolle (Lanusa-Typ, Polymerisationsgrad 550 und 800). Die Aufteilung dieser Faser geht noch etwas weiter als bei Cuprama (Abb. 12 und 13). Die Feinheit der dünnsten Strängchen ähnelt z. T. schon der Feinheit der bei Baumwolle beobachtbaren Fibrillen. Eine noch höher polymere Spezial-Viscose-Zellwolle mit einem Polymerisationsgrad um 800 (Abb. 14) läßt eine bessere Ausbildung dieser feinen fibrillenartigen Gebilde in ihrer Länge erkennen.

Abgebaute Spezial-Viscose-Zellwolle (Polymerisationsgrad 230). Abb. 15 zeigt eine thermisch abgebaute Spezial-Viscose-Zellwolle. Durch den Abbau wird ähnlich wie bei den Naturfasern das Material spröde, sodaß die fibrillenartigen Gebilde beim Pressen leicht zerfallen.

Formaldehyd-Essigsäure-behandelte Spezial-Viscose-Zellwolle. Durch die Behandlung mit Formaldehyd und Essigsäure wird die Quellfestigkeit der Faser stark erhöht, zum Quellen muß daher eine höhere Quoxam-Konzentration angewendet werden. Die gequollenen Fasern zerteilen sich beim Pressen nicht in feinere Stränge, sondern splitteln in längliche, dicke Bruchstücke auf (Abb. 16). Offenbar bekommen die Feinfaserstränge durch die besondere Behandlung ein größeres Haftvermögen untereinander, gleichzeitig werden sie aber auch spröder, wodurch sie leicht zerbrechen.

Glycerin-behandelte Spezial-Viscose-Zellwolle. Diese Faser zeigt keinen Unterschied gegenüber unbehandelten Fasern, das Quetschbild entspricht Abb. 12 und 13.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der I.M.-Befund des Verhaltens der Natur- und Kunstfasern beim Quellen und Quetschen deutlich den großen Gegensatz im Aufbau dieser Faserarten ergibt.

Die Naturfaser besteht aus einer großen Zahl gleichförmiger, sehr feiner, parallel angeordneter Fibrillen, die fest miteinander verbunden sind. Die Fibrillen sind verhältnismäßig lang, vielleicht durchziehen sie die Faser sogar in ihrer gesamten Länge, außerdem scheinen sie in Schichten angeordnet zu sein. Durch einen festen Zusammenhalt der Fibrillen untereinander weist die Faser im Gebrauch den bekannten hohen inneren Festigkeitswert (Gebrauchswert) auf. Beim Abbau der Fasern, wozu auch die Bleich- und Säureeinwirkungen gehören, werden die den Zusammenhalt der Fibrillen verursachenden Kräfte geschwächt und die innere Festigkeit (Gebrauchswert) der Faser vermindert.

Bei der Kunstfaser ist eine Unterteilung in dickere und feinere fibrillenartige Strängchen feststellbar. Die Aufteilung reicht i. allg. nicht bis zu der Feinheit der Fibrillen der Naturfaser. Der Zusammenhalt der Fibrillen (innere Festigkeit) in einer Kunstfaser ist im Vergleich zu dem der Fibrillen in den Naturfasern gering, auch reißen die Fibrillen der Kunstfasern viel leichter als die Fibrillen der Naturfasern. Der ganze Zustand deutet auf ein ähnliches Verhalten wie bei den abgebauten Naturfasern hin.

Durch Abbau werden auch bei den Kunstfasern die Feinfaserstränge spröder, so daß sie beim Pressen leicht auseinanderreißen. Die mit Formaldehyd behandelte Faser zeigt einen festeren inneren Zusammenhalt der Faserstränge. Diese lösen sich beim Pressen nur sehr schwer voneinander ab und zerfallen wegen ihrer Sprödigkeit in dickere Bruchstücke. Die Glycerin-Behandlung der Kunstfasern ändert den Aufbaucharakter nicht.

Verhalten der Faserpräparate bei der Bestrahlung mit Elektronen im Übermikroskop.

Die I.M.-Untersuchungen wurden an einem Siemens-Elektronenmikroskop durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug i. allg. 70 kV.

Bei der Herstellung der Präparate nach den beschriebenen Methoden läßt sich manchmal nicht vermeiden, daß Schichten mit stellenweise sehr verschiedener Dicke entstehen. Werden diese dann im I.M. dem Elektronenstrahl ausgesetzt, dann zeigt sich, daß sich die verschiedenen dicken Stellen ganz verschieden verhalten. Dünnste Schichten bis zu einigen Zehntel μ Dicke halten die Bestrahlung zunächst ohne sichtbare Veränderung gut aus. Dickere Teile dagegen, die eine sehr starke Elektronenabsorption aufweisen, erhitzen sich, wodurch eingeschlossene Flüssigkeits- oder Gasreste verdampfen bzw. sich stark ausdehnen und die Cellulosemasse aufblähen, was an anderen Stellen wieder ein Schrumpfen zur Folge hat. Diese Bildung der Blasen läßt sich häufig direkt, nach Einschalten des Elektronenstromes auf dem Leuchtschirmbild, verfolgen. Da mit dem Aufblähen stellenweise eine Abnahme der Durchstrahlungsdicke des Präparates verbunden ist, können undurchstrahlbare Stellen allmählich für die Elektronen durchlässig werden. Bei dickeren Stellen ist häufig auch direkter Substanzverlust durch Zerstäuben oder Verbrennen festzustellen, was auch eine allmähliche Durchstrahlbarkeit zur Folge hat.

¹⁰⁾ O. Eisenhut, Cellulosechemie 19, 45 [1941].

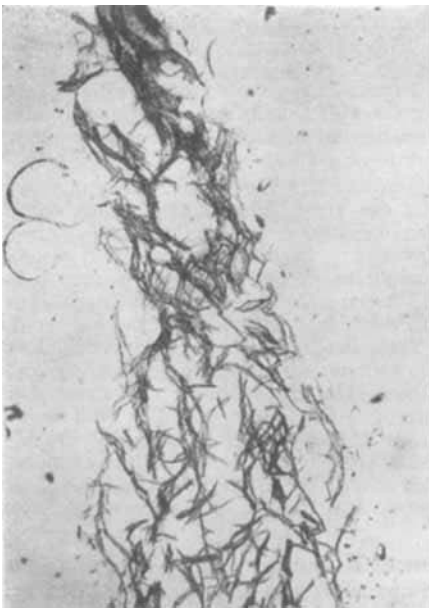


Abb. 7. Baumwoll-Linters, thermisch abgebaut, Polymerisationsgrad 230, gequollen und gepreßt.
Vergr. 50fach.

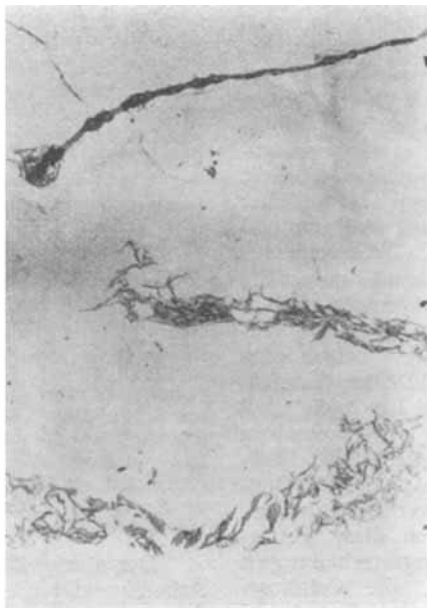


Abb. 8. Baumwoll-Linters, abgebaut, Polymerisationsgrad 1000, 450 und 230, gequollen und gepreßt.
Vergr. 27fach.



Abb. 9. Viscosekunstseide, gequollen und gepreßt.
Vergr. 27fach.



Abb. 10. Viscosekunstseide, Teil aus Abb. 9.
Vergr. 375fach.



Abb. 11. Cupernia, gequollen und gepreßt.
Vergr. 375fach.

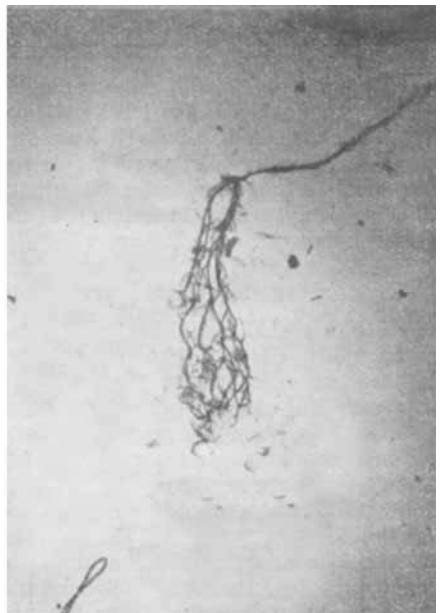


Abb. 12. Spezial-Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt.
Vergr. 27fach.

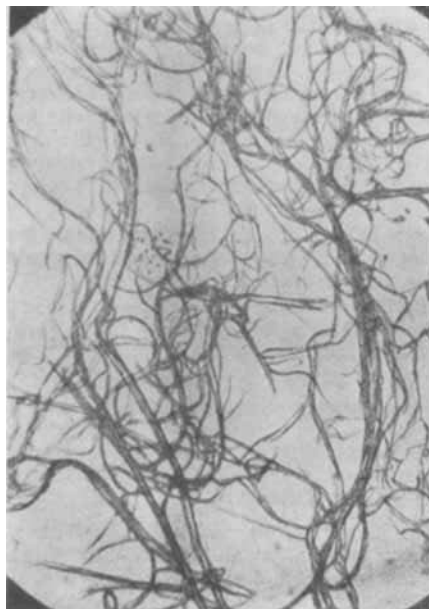


Abb. 13. Spezial-Viscosezellwolle, Teil aus Abb. 12.
Vergr. 375fach.

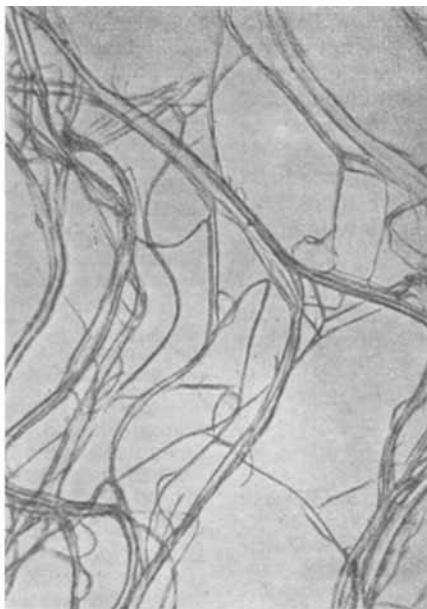


Abb. 14. Hochpolymere Spezial-Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 375fach.

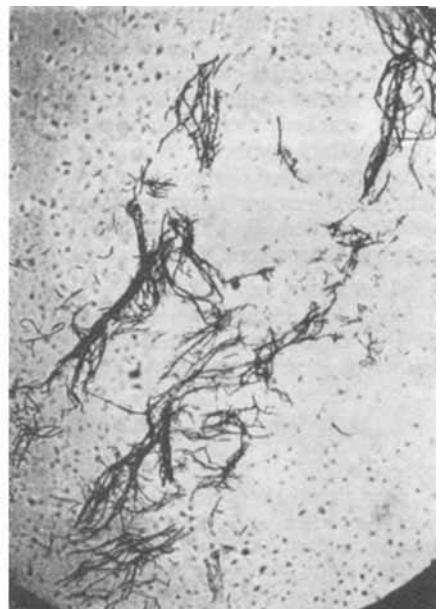


Abb. 15. Spezial-Viscosezellwolle, abgebaut, gequollen und gepreßt.
Vergr. 10fach.



Abb. 16. Formaldehyd-Essigsäure-behandelte Spezial-Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 375fach.

Bei den Formveränderungen ist ferner zu beobachten, wie Teile von Faserstücken oder Fibrillen stark auseinandergezogen werden, wobei sie immer dünner werden und schließlich reißen.

Beim Verfolgen der Verformungserscheinungen durch Aufblähen, Schrumpfen und Dehnen hat man den Eindruck, daß die Cellulosemasse elastisch und fließbar ist. Nach längerer Bestrahlung hören diese Verformungserscheinungen auf, die Cellulosemasse wird starr und brüchig, bis schließlich nur ein verkohltes Gerüst übrig bleibt, das bei der

nachträglichen Betrachtung im L.M. ein schwärzliches Aussehen zeigt.

Aus diesen Gründen müssen die Ü.M.-Untersuchungen bei möglichst geringer Elektronenstrahlintensität und die Aufnahmen innerhalb kurzer Zeit nach Beginn der Bestrahlung ausgeführt werden. Gelegentlich kommt es auch vor, daß Aufnahmen dadurch unmöglich werden, daß sich einzelne freiliegende Faserteile elektrisch aufladen und dadurch dauernd verschieben.

Ergebnisse der übermikroskopischen Aufnahmen.

Bei den Ü.M.-Aufnahmen ist es vor ihrer Deutung notwendig, sich darüber klar zu werden, was die in den Aufnahmen zu erkennenden Kontraste darstellen. Dazu muß man sich vor Augen führen, daß eine Faser hauptsächlich aus Cellulose besteht und nur geringe Mengen anderer, ähnlich zusammengesetzter Stoffe und außerdem Wasser enthält. Die spezifischen Gewichtsunterschiede dieser Stoffe sind sehr gering, es werden daher die bei der Abbildung entstehenden Kontrastunterschiede hauptsächlich auf Dickenunterschiede zurückzuführen sein. Bei der engen Packung der Cellulose in einer Faser sind daher keine sehr scharfen Kontrastunterschiede zu erwarten. Eine künstliche Kontrasterhöhung, wie man sie für L.M.-Untersuchungen durch Anfärben der Faser erreicht, ist auch für die Ü.M.-Untersuchung bei der Behandlung der Faser mit Kuoxam möglich, da hierbei eine Kupfer-Einlagerung unter Bildung einer komplexen Kupfer-Cellulose-Verbindung stattfindet. Das Kupfer bedingt wegen seines hohen Atomgewichtes starke Absorption der Elektronen, mithin starke Schwärzung im Bilde. Beobachtungen über solche starken Schwärzungen infolge Kupfer-Einlagerung wurden öfters gemacht, sie waren aber mehr zufälliger Art, da beim Auswaschen der Präparate mit Wasser das Kupfer wieder mehr oder weniger herausgelöst wird. Es konnte nicht festgestellt werden, daß die Behandlung mit Kupfer aufnahmotechnisch besondere Vorteile gebracht hätte.

Von einer sehr großen Zahl von Ü.M.-Aufnahmen seien in folgendem einige, die einen vergleichenden Überblick über die Untersuchungen von Natur- und Kunstfasern zu geben gestatten, gezeigt und kurz beschrieben.

Naturfasern.

Baumwolle.

Abb. 17 (nach Methode I) zeigt ein von einem dickeren Faserbruchstück sich abspaltendes dünneres Stück. (Die Breite eines normalen Baumwollhaares beträgt 15–20 μ). Beide Fasersplitter sind teilweise noch durch eine dünne Schicht miteinander verbunden, in der, wie Abb. 18 deutlich zeigt, mehrere nebeneinanderliegende Fibrillen von 0,1–0,2 μ Breite zu erkennen sind. An anderen Stellen sind außerdem sehr viel feinere Fibrillen sichtbar. (Die folgenden Aufnahmen stammen alle von Präparaten

nach Methode II.). In Abb. 19 und 20 sieht man dicke und auch sehr feine Fibrillen; in Abb. 19 ist außerdem eine freiliegende Fibrille zu sehen, die auffallend stark geschwärzt ist, was wahrscheinlich auf stärkere Kupfer-Einlagerung zurückzuführen ist. In Abb. 20 ist die Teilung einer dicken Fibrille zu erkennen. Die feinsten in diesen und anderen nichtveröffentlichten Aufnahmen feststellbaren Fibrillen haben eine Dicke von etwa 0,01 μ .

Abb. 21 ist von der Wand eines 15 Tage alten Baumwollhaares. In diesem Stadium besitzt das Haar bekanntlich nur die dünne Primärwand (die Wandverdickung durch Cellulose-Ablagerung, die Bildung der sog. Sekundärwand, beginnt erst etwa 20 Tage nach der Blüte). Wie die Aufnahme zeigt, sind in der Primärwand die Fibrillen stark ausgeprägt. An einer Stelle ist auch eine kreuzweise Übereinanderlagerung von Fibrillen zu erkennen, wie sie, wie bereits früher dargelegt, durch Übereinanderpressen mehrerer Schichten zustande kommt. Besonders sei auf die eindeutig feststellbare Aufteilung der etwa 0,25 μ dicken Fibrillen in feine Fibrillen von 0,02 bis 0,04 μ Dicke hingewiesen. Diese feinen Fibrillen sind sicher identisch sowohl mit den von H. Ruska u. M. Kretschmer beim Abbau von Baumwolle mit Salzsäure gefundenen langfädigen Strukturelementen, als auch mit den sehr feinen Grundfibrillen, die K. Heß, H. Kießig u. J. Gundermann bei trocken gemahltem Zellstoff beobachtet haben.

Der starke Zusammenhalt der Fibrillen in den in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen und sein scheinbares Fehlen bei den Aufnahmen in den obenerwähnten Arbeiten ist vermutlich auf die verschiedene Behandlungsart und damit auf den verschiedenen Abbaugrad der Fasern zurückzuführen. Im vorliegenden Fall hat man es mit Aufnahmen einer noch wenig aufgeschlossenen bzw. abgebauten Naturfaser zu tun, mit dem von der Natur herrührenden, inneren starken Zusammenhalt. Im Gegensatz dazu ist bei den Fasern der anderen Arbeiten durch Behandlung mit Salzsäure bzw. durch das Vernähen, das sicher einem lokalen, thermischen Aufschluß entspricht, der innere Zusammenhalt bereits stark geschwächt, woraus sich der Unterschied in dem Befund leicht erklären läßt. Eine derartige Einwirkung wird am Schluß dieser Ausführungen über Naturfasern noch eingehender beschrieben und die Richtigkeit dieser Auffassung damit bewiesen.

Man findet auch öfter freiliegende Fibrillen von beträchtlicher Länge. Abb. 22 zeigt z. B. eine beim Präparieren abgetrennte Fibrille (Dicke 0,25 μ), die sich aus dem benachbarten Faserstück herausgelöst hat und in einer Länge von etwa 37 μ frei ausgespannt ist. Das Ende dieser Fibrille, Abb. 23, zeigt keine glatte Bruchstelle, sondern einige herausragende Zipfel, die darauf hindeuten, daß diese Fibrille noch aus feineren Einheiten zusammengesetzt ist.

Eine Querteilbarkeit solcher 0,2–0,3 μ dicken Fibrillen in Abschnitte von 0,2–0,25 μ Länge, wie sie W. Wergin auf Grund seiner L.M.-Untersuchungen annimmt, oder von 1–1,5 μ großen Abschnitten, wie sie K. W. Farr¹¹⁾ glaubt gefunden zu haben (die Größenangaben und Bilder in der Arbeit von K. W. Farr müssen mit größter Vorsicht aufgenommen werden, da meist Beugungsringe ausgemessen und z. T. als Wandschichten gedeutet werden!), wurde in keiner Aufnahme festgestellt. Wergin fand die erwähnte Unterteilung allerdings bei Baumwollhaaren, die im Verhältnis zu der hier angewandten Präparierung stärker gequollen waren. Gegen das Vorhandensein einer solchen Querteilbarkeit spricht sowohl die in den hier gezeigten Aufnahmen deutlich feststellbare Spaltung der dicken Fibrillen in feinere, ohne dabei selbst zu zerreißen, als auch die Beobachtung, daß einzelne Fibrillen bei der Elektronenbestrahlung des Präparates im Ü.M. oft um ein Vielfaches gestreckt werden, wobei sie immer dünner werden und erst, nachdem sie zu einem feinen Faden ausgezogen sind, auseinandergehen, wie bereits beschrieben. Wäre eine Querteilbarkeit vorhanden, dann sollte man annehmen, daß sehr bald ein Zerreißen der Feinfibrillen mit einer glatten Bruchstelle, ohne das Ausziehen zu einer feinen Spitze, stattfinden würde.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Fibrillenstruktur des Baumwollhaares über seinen ganzen Querschnitt verteilt ist, wurde auch Substanz aus dem Inneren des Haares untersucht.

Das Präparat war ein Teil des Pilzes, der sich beim Quellen aus dem Innern des Baumwollhaares herausstülpt. Auch hierin findet man parallel liegende Fibrillen (Abb. 24), wenn auch ohne stärkere Kontraste.

Abb. 25 stammt von der Cuticula, der äußersten Schicht eines Baumwollhaares. Es zeigt, daß die Cuticula ein strukturloses, dünnes Häutchen ist. Die Faltungen rühren von der Präparation her. Die feine Punktierung ist wahrscheinlich eine Verunreinigung, die auf die Vorbehandlung zurückzuführen ist.

Zum Schluß sei noch kurz erwähnt, daß die Feinfibrillenstruktur der Naturfasern sich auch schon im Bild der Reißstellen erkennen läßt. Z. B. zeigt Abb. 26 dies durch das Zerreißen eines Baumwollhaares mit freigelegten Fibrillendenen. Im Gegensatz hierzu reißen die Kunstfasern ziemlich glatt ab.

¹¹⁾ Contrib. Boyce Thompson Inst. 10, 71 [1938]; J. phys. Chem. 42, 1118 [1938].



Abb. 17. Baumwolle, Längsschnitt, gepreßt.
Vergr. 7000fach.



Abb. 18. Baumwolle, Teil aus Abb. 17.
Vergr. 21500fach.

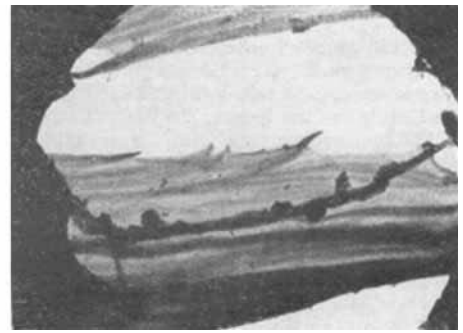


Abb. 19. Baumwolle, gequollen und gepreßt.
Vergr. 7000fach.

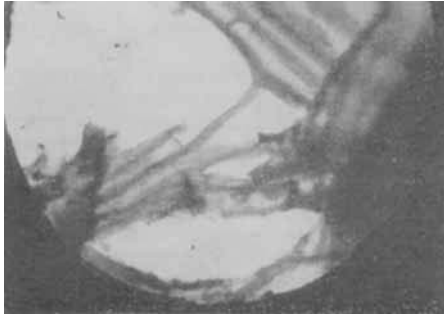


Abb. 20. Baumwolle, gequollen und gepreßt.
Vergr. 7000fach.



Abb. 22. Baumwolle, gequollen und gepreßt, abgetrennte
Fibrille.
Vergr. 2000fach (Original 7000fach).

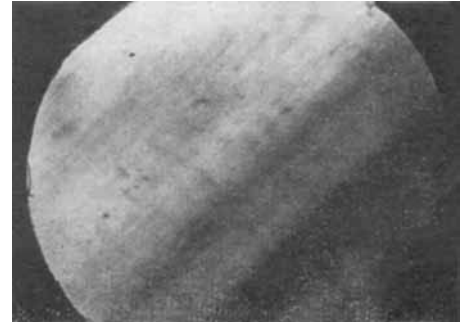


Abb. 24. Baumwolle, Quellungspitz gepreßt.
Vergr. 7000fach.



Abb. 21. Baumwolle, 15 Tage alt, gequollen und gepreßt.
Vergr. 7000fach.



Abb. 23. Baumwoll-Fibrille, Teil aus Abb. 22
Vergr. 72000fach, Original 18000fach).



Abb. 25. Baumwolle, Cuticula.
Vergr. 15000fach.

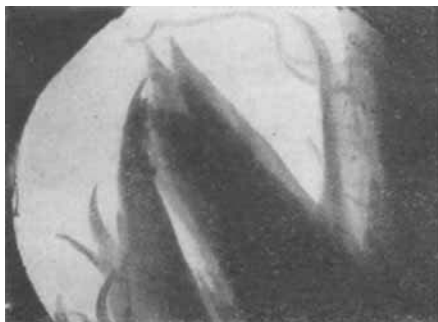


Abb. 26. Baumwolle, gerissenes Ende.
Vergr. 15000fach.

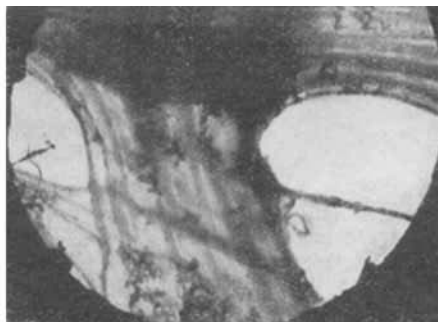


Abb. 27. Zellstoff, gequollen und gepreßt.
Vergr. 7000fach.

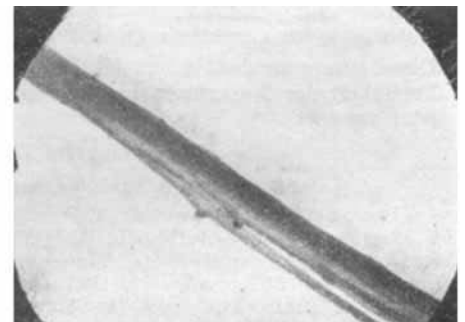


Abb. 28. Ramiefaser, gequollen und gepreßt. Aufspaltung
einer Einzelfibrille. Vergr. 16500fach



Abb. 29. Ramiefaser, gequollen und gepreßt.
Vergr. 10500fach.

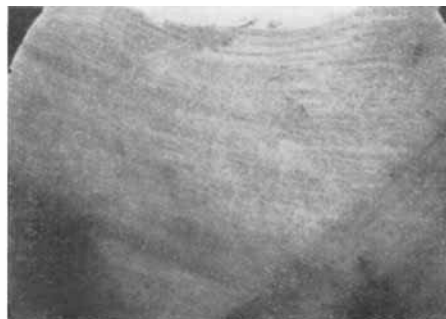


Abb. 30. Ramiefaser, gequollen und gepreßt.
Vergr. 8800fach.

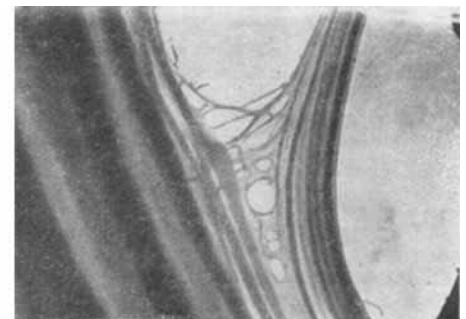


Abb. 31. Hanf, gequollen und gepreßt.
Vergr. 8800fach.

Ramiefaser.

Abb. 28 zeigt eine freiliegende, etwa $0,5 \mu$ dicke Fibrille, von der sich gerade eine dünnere Fibrille ablöst, Abb. 29 einen Teil einer Wandschicht mit dicken Fibrillen, die sich teilweise in feinere Fibrillen gespalten haben. In Abb. 30 sind die durch die Quetschbehandlung nebeneinander zu liegen gekommenen feinsten Fibrillen, die die dickeren Fibrillen zusammensetzen, zu sehen. Die gleichmäßige Anordnung läßt schließen, daß die feinsten Fibrillen, die eine Dicke bis herab zu etwa $0,02 \mu$ haben, auf besondere Art zusammengehalten werden. Eine quer darüberliegende Schicht ist vermutlich noch nicht so stark in feinste Fibrillen auseinandergezogen (gequetscht), da sie noch dickere Fibrillen erkennen läßt.

Flachs und Hanf.

Diese Fasern zeigen im Prinzip denselben Aufbau wie Baumwolle und Ramie. Abb. 31 ist z. B. eine Aufnahme von Hanf, in der ausgeprägte dickere und feinere Fibrillen zu beobachten sind.

Zellstoff.

Die Zellstoff-Fasern (Abb. 27) weisen denselben Aufbau wie die Baumwolle auf. Auch hier sind die parallel in einer Schicht nebeneinanderliegenden dickeren und feineren Fibrillen, ebenso die Überkreuzung von Fibrillen infolge des Aufeinanderpressens zweier Schichten zu beobachten.

Abgebaute Baumwoll-Linters.

Bei den I.M.-Untersuchungen an abgebauten Baumwoll-Linters ist gefunden worden, daß durch Abbau die in der unbehandelten Faser beim Pressen in festem Zusammenhang verbleibenden Fibrillen mehr oder weniger voneinander getrennt werden und leichter in Bruchstücke zerfallen. Die gleichen Beobachtungen wurden auch in den U.M.-Aufnahmen von abgebauten Linters gemacht. Abb. 32 zeigt die Aufnahme von thermisch (Polymerisationsgrad 230), Abb. 33 von alkalisch (Polymerisationsgrad 260) und Abb. 34 von sauer (Polymerisationsgrad 195) abgebauten Linters. (Im letzten Bild sind die Fibrillen teilweise stark gedehnt.) Ein wesentlicher Unterschied zwischen den drei Abbaufahrten war nicht festzustellen. Es läßt sich jedoch aus den U.M.-Aufnahmen schließen, daß durch den Abbau der zwischen und innerhalb der feinen Fibrillen bestehende Zusammenhalt vermindert wird, sodaß eine vollständige Parallelität mit den Ergebnissen der I.M.-Untersuchung und den Erfahrungen der Löslichkeitsuntersuchung der verschiedenen abgebauten Fasern besteht.

Zusammenfassend kann über die U.M.-Untersuchungen an Naturfasern bemerkt werden:

1. Die verschiedenen natürlichen Cellulosefasern haben das gleiche Aufbauprinzip. Sie bestehen aus größeren Fibrillen von einigen Zehntel μ Dicke, die sich wieder aus feineren Fibrillen mit feststellbaren Dicken bis herab zu etwa $0,01 \mu$ ($\approx 100 \text{ \AA}$) zusammensetzen.
2. Eine Querstruktur der Fibrillen ist nicht feststellbar.
3. Die Fibrillen werden auf eine bestimmte, nicht näher angebbare Weise untereinander zusammengehalten, was der Faser eine hohe innere Festigkeit (hoher Gebrauchswert) gibt, die wohl die Ursache für die höhere Querstabilität der Naturfaser im Gegensatz zu den Kunstfasern ist.
4. Diese zusammenhaltenden Kräfte und damit die innere Festigkeit der Naturfaser werden durch Abbau vermindert oder zerstört.

Kunstfasern.

Normale Viscosefasern.

Viscose-Kunstseide (Polymerisationsgrad um 250), Abb. 35 u. 36; Viscose-Zellwolle (Polymerisationsgrad um 250), Abb. 37 u. 38; hochpolymere Viscose-Zellwolle (Polymerisationsgrad um 500), Abb. 39. Bei den I.M.-Untersuchungen zeigten diese nach dem normalen Spinnverfahren gewonnenen Fasern dickere fibrillenartige Gebilde. Diese lassen sich in den U.M.-Bildern genauer ausmessen, i. allg. ergibt sich eine Dicke von einigen μ . Man findet stellenweise auch feinere Gebilde, die eine Dicke von einigen Zehntel μ aufweisen, aber meist sehr kurz sind. Eine feinere Fibrillenstruktur, wie sie bei den Naturfasern gefunden wurde, konnte bei diesen Fasern jedoch nicht festgestellt werden. Es war im Gegenteil in geeigneten dünnen Schichten im U.M.-Bild eine ziemlich einheitliche Schwärzung zu beobachten, selbst bei der Faser mit dem höheren Polymerisationsgrad, was auf einen Aufbau der dicken Fibrillen ohne besondere Feinstruktur schließen läßt.

Spezialfasern.

Cuprama (Polymerisationsgrad um 500). In dieser Faser lassen sich, wie Abb. 40 zeigt, neben den dickeren fibrillenartigen Gebilden auch feinere, den Naturfasern ähnliche Strukturen, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei diesen, feststellen.

Spezial-Viscose-Zellwolle (Tanusa-Typ, Polymerisationsgrad 550 und 800). Die Faser vom Polymerisationsgrad 550 besitzt

eine noch ausgeprägtere Fein-Fibrillenstruktur als die Cuprama-Faser. In Abb. 41 und 42 sind neben den dickeren Fibrillen von einigen Zehntel μ Dmr. auch sehr feine Fibrillen von etwa $0,03 \mu$ Dmr. zu erkennen. Diese Struktur hat Ähnlichkeit mit der der Naturfasern. Der Unterschied gegen eine normale Zellwolle von etwa demselben Polymerisationsgrad ist auffallend. Eine höher polymere Spezial-Viscose-Zellwolle (Polymerisationsgrad um 800) zeigt gegenüber der vom Polymerisationsgrad 550 keine wesentlichen Unterschiede.

Die Untersuchung der Spezialfasertypen im Vergleich zu der Normalfaser läßt erkennen, daß es möglich ist, über das Spinnverfahren eine der Naturfaser ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Feinfaserstruktur zu erzielen. Als Ursache für die Ausbildung der feineren Struktur ist nicht der höhere Polymerisationsgrad, sondern die langsame Koagulation beim Verspinnen, also die langsame Bildung der Faser beim Spezialverfahren anzusehen.

Auf Grund des bestehenden Befundes kann man sich über die Entstehung des verschiedenartigen Aufbaues der Kunstfasern je nach dem angewandten Spinnverfahren ungefähr folgendes Bild machen:

Bei normalen Viscosefasern wird unter geringer Verstreckung aus feinen Düsen ($0,02 \text{ mm}$) gesponnen, bei dem Spezialverfahren unter starker Verstreckung aus weiten Düsen ($0,8 \text{ mm}$). Im ersten Fall erfolgt die Koagulation und die Zersetzung sehr schnell beim Verspinnen, beim Spezialverfahren vollzieht sich die Zersetzung erst nach längerer Koagulationszeit. Durch diese verschiedene Arbeitsweise wird bewirkt, daß bei der normalen Kunstfaser infolge der schnellen Erzeugung eine Feinstruktur sich nicht ausbilden kann, während bei der langsamen Koagulation der Spezialfaser unter steter Verstreckung eine Ausrichtung der Cellulose-Moleküle und damit die Ausbildung von feinen Fibrillen ermöglicht wird. Auf diese Weise findet die Ähnlichkeit des Aufbaues der Spezialfasern mit dem der Naturfasern, bei denen die Strukturelemente noch viel langsamer entstehen, eine einfache Erklärung.

Thermisch abgebaute Spezial-Viscose-Zellwolle (Polymerisationsgrad 230). Diese Faser zeigt gegenüber einer nicht abgebauten Faser keine wesentlichen Unterschiede, was auch zu erwarten ist, da in der Kunstfaser ein der Naturfaser ähnlicher starker Zusammenhalt der Fibrillen von Anfang an nicht vorhanden ist.

Formaldehyd-Essigsäure-behandelte Spezial-Viscose-Zellwolle. Da die Herstellung von dünnen Schichten nach den üblichen Methoden nicht ganz befriedigend war, wurden diese Versuche nicht systematisch durchgeführt und sollen später nachgeholt werden.

Glycerin-behandelte normale und Spezial-Viscose-Zellwolle. In einer Arbeit von anderer Seite wurde auf Grund röntgenometrischer Messungen vermutet, daß durch eine Glycerin-Behandlung die normalen Viscose-Zellwollen eine der nativen Cellulose ähnliche Struktur annehmen. Die Untersuchung derartiger Proben im U.M. zeigt, daß die normale Zellwolle ohne Ausbildung von Feinfibrillen bleibt, Abb. 43, und bei der Spezial-Zellwolle (Abb. 44) sich in der Fibrillenstruktur nichts ändert. Damit steht fest, daß die röntgenometrisch festgestellte Änderung in der Anordnung der Cellulose-Moleküle ohne merkliche Einwirkung auf das Aufbauprinzip der Faser bleibt.

Zusammenfassend kann über die U.M.-Untersuchung der Kunstfasern gesagt werden, daß die bei der I.M.-Untersuchung beschriebene Aufspaltung der Faserfasern auch im U.M.-Bild sich noch weiter verfolgen und genauer ausmessen läßt.

Abb. 45 gibt darüber einen Überblick. Man sieht Splitter einer Kunstfaser, die sich in ihrem Durchmesser um einige Größenordnungen unterscheiden und in der entsprechenden Vergrößerung erkennbar sind. Die Aufsplittbarkeit der Fasern findet ihre Erklärung in dem Aufbau der Fasern aus Fasersträngen, Fibrillen und Feinfibrillen. Hinsichtlich der Feinstruktur lassen sich die Kunstfasern in zwei Gruppen einteilen, solche, die nach dem üblichen normalen Spinnverfahren hergestellt sind und keine besondere Feinstruktur aufweisen, und solche, die einen den Naturfasern ähnlichen Aufbau aus Feinfibrillen besitzen und nach dem Spezial-Spinnverfahren gewonnen werden. Letztere sind durch langsame Koagulation der Cellulose-Lösung entstanden, so daß wohl die Bildungsgeschwindigkeit der Faser ausschlaggebend für ihren Aufbau ist.

Zusammenfassung.

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die künstlichen Cellulose-Fasern in gleicher Weise wie die natürlichen aus Fibrillen zusammengesetzt sind. Bei den Naturfasern sind diese sehr einheitlich ausgebildet, liegen parallel nebeneinander und besitzen unter sich einen starken Zusammenhalt, der den hohen Gebrauchswert der Naturfaser bedingt. Durch zunehmenden chemischen Abbau der Naturfasern läßt sich der ursprünglich vorhandene Zu-



Abb. 32. Baumwoll-Linters, thermisch abgebaut, gequollen und gepreßt. Vergr. 21500fach.



Abb. 33. Baumwoll-Linters, alkalisch abgebaut, gequollen und gepreßt. Vergr. 7000fach.



Abb. 34. Baumwoll-Linters, sauer abgebaut, gequollen und gepreßt. Vergr. 7000fach.



Abb. 35. Viskosekunstseide, gequollen und gepreßt. Vergr. 7000fach.

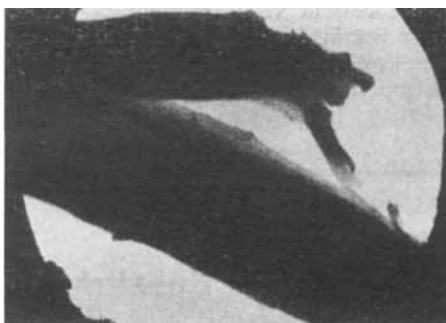


Abb. 36. Viskosekunstseide, gequollen und gepreßt. Vergr. 7000fach.

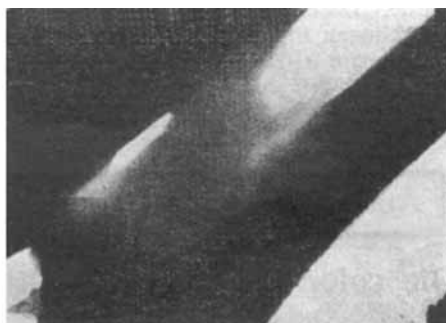


Abb. 37. Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 9200fach.



Abb. 38. Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 12000fach.



Abb. 39. Hochpolymere Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 9200fach.

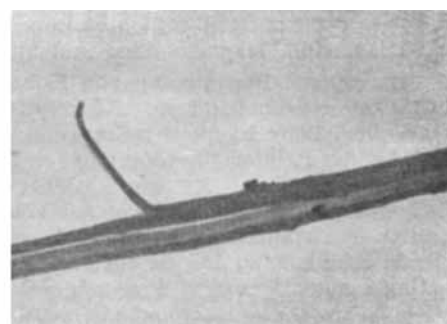


Abb. 40. Cupram, gequollen und gepreßt. Vergr. 9200fach.



Abb. 41. Spezial-Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 7000fach.

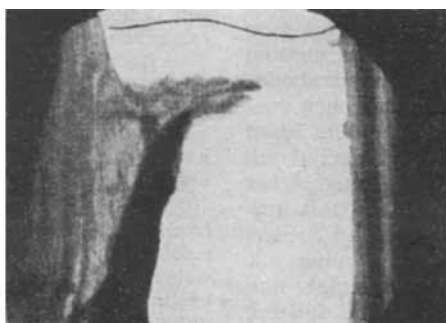


Abb. 42. Spezial-Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 17000fach.

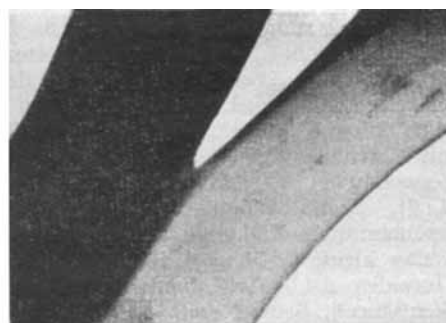


Abb. 43. Glycerinbehandelte Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 14000fach.

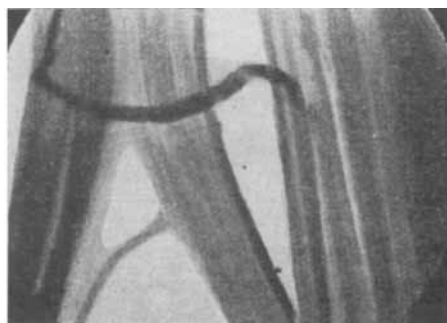


Abb. 44. Glycerinbehandelte Spezial-Viscosezellwolle, gequollen und gepreßt. Vergr. 16500fach.

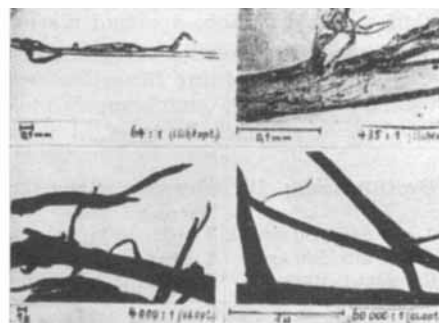


Abb. 45. Aufsplitterung einer Faser bei verschiedenen Vergrößerungen. Vergr. lichtopt. 64fach und 435fach, elektronenopt. 4000fach und 60000fach.

sammenhalt der Fibrillen unter Spröderwerden der Faser (Verminderung des Gebrauchswertes) in fortschreitendem Maße verringern.

Bei den Kunstfasern sind die Fibrillen verschieden stark ausgebildet und unter sich lockerer angeordnet. Ihre Feinheit hängt von der Spinnart ab. Langsame Koagulation bei der Herstellung der Faser läßt die Ausbildung feinerer, der Naturfaser ähnlicher Fibrillen zu. Durch Formaldehyd-Behandlung wird der innere Zusammenhang der Fibrillen in der Kunstfaser erhöht, die Faser jedoch selbst etwas spröder. Eine Glycerin-Behandlung von Kunstfasern läßt keine Veränderung erkennen.

Die Untersuchungen mit Hilfe des Übermikroskops bestätigen eindeutig die lichtmikroskopischen Befunde über die Fibrillenstruktur der Naturfasern, wie sie bisher in der größten Feinheit mit dem Ultraviolett-mikroskop gefunden wurde. Darüber hinaus wird noch das Vorhandensein von viel feineren Fibrillen (Feinstfibrillen) mit einer Stärke herab bis zu etwa $0,01 \mu$ festgestellt. Die im Lichtmikroskop sichtbaren Fibrillen sind Bündel dieser Feinstfibrillen. Eine Querunterteilung der Fibrillen ist nicht festzustellen.

Bei den Kunstfasern ist der lichtmikroskopisch festgestellte Unterschied im Aufbau der einzelnen Spinnfasersorten bis zu den stärksten Vergrößerungen im Übermikroskop ebenfalls feststellbar. Die normalen Kunstfasern, bei denen Koagulation und Zersetzung rasch erfolgen, lassen die Ausbildung von Feinstfibrillen, wie sie bei den Naturfasern im Ü.M. zu beobachten ist, nicht erkennen, während diese bei den langsam koagulierten Spezialfasern eindeutig feststellbar ist.

Untersuchungen an glycerin-behandelten Proben zeigen, daß eine derartige Behandlung den strukturellen Aufbau der Faser nicht beeinflußt, d. h. im übermikroskopischen Bild strukturelose Fasern strukturelos bleiben und umgekehrt.

Die übermikroskopischen Untersuchungen wurden im Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Höchst, und im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens & Halske A.-G., Berlin, ausgeführt. Die Herstellung der Faserpräparate erfolgte im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, in der Abteilung von Prof. Heß. Es soll nicht versäumt werden, allen Stellen für das erwiesene Entgegenkommen bestens zu danken.

Eingeg. 30. Januar 1942. [A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die colorimetrische Kobaltbestimmung als Kobaltrhodan-Komplex

Von BENEDIKT MADER

Mitteilung aus dem Wernerwerk-Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt

A. Amylalkohol-Extraktionsmethode

(durchgeführt mit dem Pulfrich-Photometer; für 0,005–5% Co in Nickelmetall, Magnetstählen und ähnlichen Legierungen).

Die genaue Bestimmung von Kobalt bei Gehalten unter 0,1% auf gravimetrischem, elektrolytischem oder potentiometrischem Wege ist meist zeitraubend und oft schwierig, wie z. B. bei der Reinheitsbestimmung von Nickelmetall und ähnlichen Legierungen. Es wurde daher eine colorimetrische Methode entwickelt, die auch von analytisch weniger geschulten Kräften durchführbar ist und nach Lösen des Stahls nur etwa 10 min erfordert, so daß sie auch als ausgesprochene Schnellmethode gelten kann.

Zum besonders empfindlichen Nachweis dient seit langem der Kobaltrhodan-Komplex, der sich mit Amylalkohol oder Aceton ausschütteln läßt und sich darin mit klarer blauer Farbe löst¹⁾. Aceton schied bei unseren Versuchen aus, da sich die störende Farbe der Ni- und Cr-Verbindungen durch Ausgleichsmessung nicht beheben ließ. Dagegen erreicht man mit Amylalkohol gleichzeitig eine Trennung von den meisten farbigen Ionen. Löslich darin sind nur das rote Eisenrhodanid, teilweise auch Nickel, wenn es in großen Konzentrationen vorliegt. Diese Störungen ließen sich jedoch beheben, beim Eisen mit Natriumpyrophosphat nach Powell²⁾, beim Nickel durch Verwendung einer Mischung von Amylalkohol und Äther (1:7). Nicht in Betracht kommen die Ausfällung mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd nach Slavik³⁾, da der Eisen-Niederschlag kleine Co-Mengen festhält⁴⁾, sowie die Tarnung mit Fluoriden nach Kolthoff⁵⁾, Zinnchlorür, Ammoniacetat und Weinsäure⁶⁾, Seignettesalz oder Phosphorsäure. Die anderen in Spezialstählen und ähnlichen Legierungen vorkommenden Elemente, wie Mo, V, Al, Mn, sind ohne Einfluß auf die Reaktion; W wird durch Phosphorsäure-Zusatz in Lösung gehalten, Cu dagegen verursacht störende Färbungen, es dürfen daher höchstens 0,05 mg in der Probe vorhanden sein.

Von den bekannten Reaktionen des Kobalts wurde schließlich auch die Kobaltchlorür-Reaktion⁷⁾ auf ihre Brauchbarkeit untersucht — Co gibt in stark salzsaurer Lösung blaufärbtes CoCl_2 —, doch kommt diese Methode für Gehalte unter 0,1% Co nicht in Frage.

Durchführung der Bestimmung: Die Einwaage beträgt für Gehalte

			Verwendete Menge
unter 0,2% Co	1 g	auf 50 cm ³	5 cm ³ = 0,1 g
von 0,1 bis 2% Co	1 g	auf 500 cm ³	5 cm ³ = 0,01 g
von 1 bis 20% Co	0,1 g	auf 500 cm ³	5 cm ³ = 0,001 g

¹⁾ C. H. Wolf, Z. analyt. Chem. 18, 38 (1879), und H. W. Vogel, Berliner Ber. 1879, 2314.

²⁾ J. Soc. chem. Ind. 38, 273 (1917).

³⁾ Chemiker-Ztg. 38, 514 (1914).

⁴⁾ Bei 2,5 g Fe auf 500 cm³ etwa 0,01% Co.

⁵⁾ Mikrochem. 8, 176 (1930).

⁶⁾ Treadwell: Analyt. Chem., Bd. 1, 179, 14. Aufl. 1930.

⁷⁾ Heintz, Z. analyt. Chem. 78, 427 (1929); H. Pötschl, Arch. Eisenhüttenwes. 13, 233 (1940).

Bei vollständig unbekanntem Co-Gehalt der Probe bringt man 1 g auf 500 cm³ Lösung und verwendet davon 5 cm³ für die erste Bestimmung, wobei mit der 50-mm-Küvette Gehalte von 0,05–2%, mit der 10-mm-Küvette Gehalte von 0,5–10% Co erfaßt werden. Die Einwaage der Kontrollbestimmung wird so bemessen, daß die Extinktion im Bereich der größten Meßgenauigkeit liegt (s. u.).

Die eingewogene Stahlprobe wird im bedeckten 250-cm³-Becherglas in 10 cm³ Salzsäure (1:1) gelöst⁸⁾, mit 3 cm³ Salpetersäure oxydiert, die Stickoxyde ausgekocht und die Lösung in einen 50-cm³- bzw. 500-cm³-Meßkolben gespült. Von der bis zur Marke aufgefüllten und gut durchgemischten Lösung werden 5 cm³ in einen 100-cm³-Schütteltrichter pipettiert, mit 33%iger Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit etwa 15 Tropfen⁹⁾ Schwefelsäure (1:1) versetzt, wobei das gebildete Eisenhydroxyd wieder in Lösung geht. Man kühlt und verdünnt mit dest. Wasser auf 10 cm³.¹⁰⁾ Mittels eines kleinen Trichters füllt man nach und nach 6–8 g Natriumpyrophosphat¹¹⁾ ein und schwenkt so lange um, bis der sich anfangs bildende Niederschlag wieder gelöst ist, wobei jedoch auf dem Boden einige ungelöste Kriställchen zurückbleiben sollen, die die Sättigung der Lösung anzeigen. Nun werden 6–8 g Ammoniumrhodanid¹²⁾ zugegeben und nochmals 1 min umgeschwenkt.

Die Lösung wird dann mit 7 cm³ Amylalkohol-Äther-Gemisch (1:7)¹³⁾ versetzt, gut durchgeschüttelt und nach Klärung von der Alkohol-Äther-Schicht in einen zweiten Schütteltrichter abgetrennt, wo durch nochmaligen Zusatz von etwa 2 g Ammoniumrhodanid und weiteren 7 cm³ Amylalkohol-Äther-Gemisch auf Vollständigkeit der Extraktion geprüft wird¹⁴⁾.

Die vom Kobaltrhodanid blaufärbte Lösung wird in ein trockenes oder mit Amylalkohol ausgespültes 25-cm³-Meßkölbchen gefüllt, der Schütteltrichter nachgespült und zur Marke aufgefüllt, wobei sich die meist getrübbte Lösung vollständig klärt. Ohne allzu kräftig zu schütteln, wird durchgemischt und in der 50-mm-Küvette unter Vorschaltung des Filters S 61 im Pulfrich-Photometer gegen Wasser photometriert. Die Kobaltwerte werden einer Eichkurve, die man mit Lösungen bekannten Gehaltes aufgestellt hat, entnommen oder berechnet.

Berechnung: $\text{Co (mg)} = 0,166 \cdot E_{50}$

$$\% \text{ Co} = \frac{0,0166 \cdot E_{50}}{\text{Einwaage (g)}}$$

Wird ein aliquoter Teil, also $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ der Einwaage, zur Bestimmung verwendet, so ist mit 10 oder mit 100 zu multiplizieren, um den entsprechenden Prozentgehalt zu erhalten.

Genauigkeit: 1–2%.

⁸⁾ Bei Gegenwart von Wolfram werden der Salzsäure 2–3 cm³ Phosphorsäure (d = 1,7) zugesetzt.

⁹⁾ Bei 0,001–0,01 g zur Bestimmung verwendeter Substanzmenge sind nur 5–10 Tropfen Schwefelsäure 1:1 zuzusetzen. Man darf auch in diesem Falle nicht mit Wasser verdünnen und nur 2–4 g Natriumphosphat und 4–6 g Ammoniumrhodanid zugeben.

¹⁰⁾ Die Amylalkohol-Äther-Mischung muß jedesmal frisch angesetzt werden, da in abgestandenen Lösungen leicht Trübungen auftreten und die Nickel-Abtrennung unvollständig sein kann.

¹¹⁾ Wurden die Konzentrationen an Säure, Phosphat und Rhodanid richtig gewählt, so darf im zweiten Extrakt kein Co mehr vorhanden sein. Andernfalls wird die blaufärbte Alkohol-Lösung mit der ersten Abtrennung im 25-cm³-Kölbchen vereinigt.