

## Über einige Beziehungen zwischen morphologischem Aufbau und Güte von Faserstoffen\*)

Von Dr. E. FRANZ, Forschungsinstitut  
des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes, Berlin

Inhalt: 1. Bausteine. — 2. Kettenmoleküle. — 3. Dermatosom. — 4. Quellung und Naßfestigkeit. — 5. Schraubenförmige Fibrillen. — 6. Aufbau der umgefällten Faser. — 7. Dermatosomen von Zellwolle. — 8. Bestimmung der Knickbruchfestigkeit für die Fasergüte. — 9. Bedeutung der Querfestigkeit für die Fasergüte.

In den letzten Jahren wurde sowohl von Physikern, Botanikern als auch Chemikern eine große Reihe wertvoller Arbeiten durchgeführt, die insbes. den Aufbau der natürlichen Faserstoffe betreffen. Im folgenden wird der Versuch unternommen, einige bisher ungeklärte Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten natürlicher und künstlicher Fasern auf Grund unserer heutigen Kenntnisse zu klären und hieraus Anhaltspunkte für Herstellung und Gebrauchswert synthetischer Fasern abzuleiten.

Da die Begriffe für die einzelnen Bausteine von natürlichen Fasern nicht einheitlich angewandt werden<sup>1)</sup>, sei einleitend ein Aufbauschema gebracht, auf das wir uns wiederholt beziehen werden (Tabelle 1).

Die Übersicht zeigt, daß die chemische Substanz der von Menschen geschaffenen Faser der natürlichen sehr ähnlich oder gleichwertig ist, daß jedoch pflanzliche wie tierische Faserstoffe aus einer Reihenfolge von sinnvollen Unterteilungen und Formen bestehen, die vom Chemiker vorerst nicht erzeugt werden können.

### 1. Bausteine.

Während der Chemiker nur aus 2wertigen Verbindungen, deren reaktionsfähige Gruppen endständig sind, Kettenmoleküle aufzubauen vermag, bevorzugt die Natur 3- und mehrwertige Bausteine, aus denen bei unseren Reaktionsbedingungen nach den bisher bekannten Verfahren Netzstrukturen entstehen würden, die eine Faserbildung unmöglich machen. Daher ist es keiner chemischen Kunst bisher gelungen, aus dreiwertigen  $\alpha$ -Amino-carbonsäuren echte Makromoleküle eiweißartiger Natur zu bilden oder aus Glucose cellulose-ähnliche Stoffe aufzubauen. Auch bei der Herstellung von Polyamiden

sind überwiegend unverzweigte Ketten bis heute Voraussetzung. Erst die fertig aufgebauten parallelisierten Makromoleküle können nachträglich zur Erzielung bestimmter Eigenschaften untereinander durch verhältnismäßig wenige Querbrücken verknüpft werden.

Die Cellobiose ist aus der Glucopyranose unter Wasseraustritt und gleichzeitiger Bildung einer Sauerstoff-Brücke entstanden.

### 2. Kettenmoleküle.

Bei Baumwolle besteht ein Kettenmolekül auf Grund der Messungen *Staudingers* aus etwa 3000 Glucose-Resten<sup>2)</sup>. Eine wesentliche Herabsetzung des Polymerisationsgrades durch Bleichprozesse oder andere Veredlungsvorgänge führt zu einer deutlichen Veränderung des Gütwertes.

Daß ein hoher Polymerisationsgrad bei sonst gleichem Aufbau von wesentlichem Einfluß auf die Gebrauchstüchtigkeit ist, wurde durch Bewertung der Knickbruchfestigkeit in gemeinsamen Untersuchungen mit *Staudinger* festgestellt.

In letzter Zeit konnten diese Ergebnisse durch bisher nicht veröffentlichte Tragversuchsreihen bestätigt werden, bei denen Fasern niederen Polymerisationsgrades am schlechtesten abschnitten. Aus einfachen Festigkeitsmessungen lassen sich naturgemäß derartige Folgerungen, wie es geschehen ist, nicht ableiten.

Das Kettenmolekül existiert einzeln nur in verdünnten Lösungen<sup>3)</sup>, während es in höheren Konzentrationen Micellen bildet. Die Gestalt der einzelnen Makromoleküle hat *W. Kuhn* mit einem geknäuelten Wollfaden verglichen, während *Staudinger* eine Glasfaser oder eine Stahlfeder parallel setzt. *F. H. Müller* hat unter Annahme einer leichten Verknäuelung<sup>4)</sup>

\*) Der Vortrag wurde am 11. November 1942 im Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes GmbH, Berlin, vor einem kleinen Kreis gehalten. An der Diskussion beteiligten sich insbes. die Herren *Heß, Staudinger, G. V. Schulz, Lieser, Weltzien, Schramek, Krutky, Schiebold, Weygand, Wolf* und *F. H. Müller*. Diesen sowie insbes. Herrn *Schiebold* habe ich für wertvolle Anregungen und Hinweise zu danken.  
1) S. z. B. die Arbeiten von *Farr, Schramek* einerseits, *Wergin*, *Kolloid-Z.* **98**, 181 [1942], andererseits.

2) Für die neuerlichen Angaben *Svedbergs*, der mittels der Ultrazentrifuge 5—6fach so hohe Werte fand, stehen nähere Unterlagen noch aus. *Svenska Pappers Tidning* **1942**, Nr. 21.

3) Erwähnt sei, daß *Lieser* im Gegensatz insbes. zu *Staudinger* auch in verd. Lösungen Micellen annimmt.

4) Im Gegensatz zu *Müller* gelangen *Signer* und *Taval* allerdings bei Methylcellulose auf Grund der Bestimmung der Sedimentationskonstante zu einer schwach gekrümmten oder vollkommen gestreckten Form und zu einer Ablehnung des geknäuelten Moleküls.

Tabelle 1.

	Baumwolle	Fichtenzellstoff	Viscosekunstseide Zellwolle	Wolle	Tirolan Thiozell	Perlon
Grundbaustein		Glucose 8,3×7,5×5,2 Å daraus unter Wasseraustritt Cellobiose 7,5×10,3 Å		$\alpha$ -Amino-carbonsäuren		aus langkettigen Diaminen und Dicarbonsäuren unter Wasseraustritt
Polymerisationsgrad	3000 7,5×12000 Å (16000)	Kettenmolekül 1200 7,5×6000 Å	250—750 7,5×900 Å (1300)	stark verzweigt 576 Aminosäuren		unverzweigt 500—1600 Kettenglieder
Micell	75×100×12000 Å	60×60×900 Å	60×60×900 Å	100 Å		kristallin, Struktur
Grundfibrille	80—150 Å×400 Å 0,4×0,4×0,5	davon je 100 je 3×10 <sup>4</sup> ergaben				
Fibrille	schraubenförmig 0,4×0,4 100 je 200 ergeben	Fibrillen parallel zur Faserachse	fibrillenartiges Netzwerk	~140 je Faser 3×7×100	fibrillenartiges Netzwerk	Fibrillarstruktur parallel zur Faserachse
Lamelle	0,2 µ Dicke	nicht vorhanden	meist erhöhte Orientierung	nicht vorhanden		
Wandschicht	(0,01) <sup>2</sup> ×50 mm	flaches, schrauben- förmiges Bd.	meist erhöhte Orientierung	Schuppen		
Maße der Faser	0,01×50 mm	2,5×38 mm 0,02—0,07 mm	endlos	2—25 cm	endlos	endlos
Dichte, g/cm <sup>3</sup>	1,54	1,54	1,520	1,36	1,28	1,42
Quellbar in Wasser	40%	60%	80—100%	30%	etwa 30%	etwa 3%
Festigkeit, kg/mm <sup>2</sup>	43	35,46	29	18	6—7	55
Dehnung	11%	5%	17%	34%	40—60%	25%
Rel. Naßfestigkeit	98%		60%	82%	50%	87%
Knickbruchfestigkeit	65000		6800	156000	800	250000

\*) *Nöel* unterscheidet Makrofibrillen, Breite 15—25 µ, Spindelstellen 5 µ, Fibrillen 0,4—0,8 µ.

die mathematische Ableitung für das *Staudingersche* Viscositätsgesetz errechnet. Für die Cellobiose wurden von *Mark* und *Meyer* auf Grund röntgenographischer Messungen die Abmessungen mit  $7,9 \times 8,3 \times 10,3 \text{ \AA}$  bestimmt. Aus dem Polymerisationsgrad ergibt sich eine Längendimension für das Molekül der Cellulose von  $1,6 \mu$ , die also bereits voll im mikroskopischen Bereich liegt. Dem steht allerdings die Breite von nur  $7,5 \text{ \AA}$  entgegen.

Kürzlich konnten wir an *Bacterium Xylinum* im Übermikroskop dünne Cellulose-Molekülpakete von  $50\text{--}100 \text{ \AA}$  zeigen, die eine gestreckte Form verdeutlichen. (Eine ausführliche Arbeit über dieses Gebiet befindet sich zurzeit im Druck.)

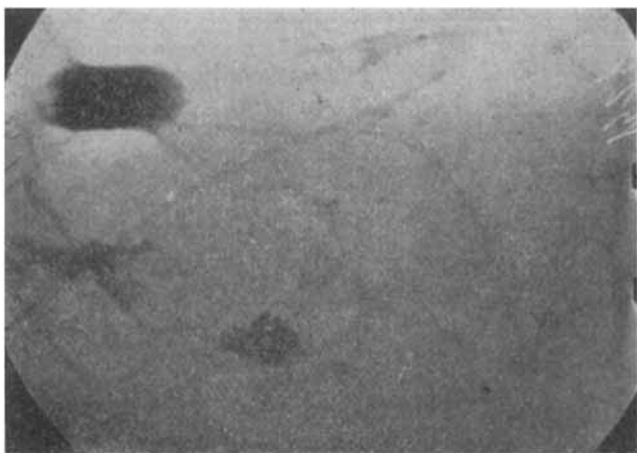


Abb. 1. Bakteriencellulose (übermikroskopische Aufnahme)  
Vom Bakterienkörper gehen einzelne Cellulosefäden aus.

Cellulose ist aus gleichwertigen Bausteinen gebildet, die bei Baumwolle nach etwa 500 Glucose-Molekülen, bei Holzcellulose bereits nach 96 bzw. 150 Glucose-Resten durch eine COOH-Gruppe unterbrochen werden, die als Fehl- oder Lockerstelle chemischen und mechanischen Einflüssen einen geringeren Widerstand entgegensetzen sollen (s. a. G. V. Schulz).

Wir vermögen ebenso wie *Weygand* und *Schiebold* nicht ohne weiteres einzusehen, warum eine COOH-Gruppe a priori eine Lockerstelle sein soll; denn von den beiden O-Atomen der Carboxyl-Gruppe können ebenfalls Wasserstoff-Bindungen mit Hydroxyl-Gruppen oder anderen Carboxyl-Gruppen von ähnlicher Festigkeit gebildet werden, wie zwischen Hydroxyl-Gruppen, worauf z. B. die relativ hohen Schmelzpunkte der Oxalsäure, Ameisensäure usw. Fettsäuren im kristallisierten Zustand hinweisen.

Polyamid-Fasern sind entweder aus gleichartigen endständigen  $\omega$ -Amino-carbonsäuren oder aus einer abwechselnden Folge von Diaminen und Dicarbonsäuren gebildet, während bei Eiweiß, also bei Keratin und Tiolan, etwa 26 verschiedene Aminosäuren in bunter, allerdings periodischer Folge miteinander wechseln. Die Molekülgröße von Keratin konnte infolge seiner Unlöslichkeit bisher nicht sicher bestimmt werden. Neuerdings hat *Asbury* aus dem Minimum der Reste berechnet, daß die Mindestanzahl an Aminosäuren im Keratin 576 betragen muß. Gleichzeitig berechnet er ein Mindestmolekulargewicht von 68000, wobei beide Werte auch ein Vielfaches der angegebenen Zahlen betragen können. Bei Casein stehen die verschiedensten Größenordnungen, je nach der angewandten Bestimmungsmethode, scharf nebeneinander. Für Polyamid hat *Staudinger* neuerdings seine bei Viscose heute allgemein angewandte Methode übertragen und findet für spinnfähige Produkte  $500\text{--}1600$  Kettenglieder.

**Micell.** Über die Lagerung des Makromoleküls im Raum, also innerhalb des Micells, hat neuerdings in unserem Arbeitskreis Prof. *Schiebold* in Fortsetzung früherer Arbeiten von *Haworth*, *Sponsler*, *Dore* und *Sauter* sowie nach kritischer Würdigung der Modelle von *Andress*, *Meyer* u. *Misch* sowie *Meyer* u. *Mark*, insbes. auf Grund von röntgenologischen Untersuchungen und Berechnungen, bemerkenswerte Vorstellungen entwickelt. *Schiebold* geht von der Durchmessung des Glucose-Moleküls aus, für dessen Pyranose-Ring er, ähnlich wie *Sponsler* u. *Dore*, die spannungsfreie Sesselform annimmt, welche unter geringer Verzerrung der Valenzwinkel durch Oscillation in die Wannenform überzugehen vermag. Für die native Cellulose werden mehrere Moleküle auf Grund des

Röntgenbefundes als gleichberechtigt nebeneinander gestellt. Jeder OH-Dipol ist in erster Annäherung mit 2 anderen OH-Dipolen benachbarter Moleküle koordinativ oder durch Wasserstoff-Bindungen verknüpft. Es bestehen annäherungsweise drei Scharen senkrecht aufeinanderstehender, sich nicht schneidender, zweizähliger Schraubenachsen. Das gebildete dreidimensionale Netzwerk erklärt gut den Mangel an Spaltbarkeit und Schmelzfähigkeit sowie die hohe Festigkeit der Cellulose-Faser.

Nach Untersuchungen von *Kratky*, *Andress* u. *Schiebold* unterscheidet sich das Gitter der Hydratcellulose grundsätzlich von demjenigen der nativen Cellulose und, worauf *Schiebold* hinwies, hinsichtlich der Lage und Anwendung der Wasserstoff-Nebenvalenzbindungen.

Während über den Aufbau der Glucose, der Cellobiose sowie der Cellulose insbes. auf Grund zahlreicher genauer chemischer wie physikalischer Messungen heute recht klare Vorstellungen bestehen, können über die Gestalt der Micellen sowie über den Zusammenhang von Micell zu Micell trotz umfangreicher Literatur nur Mutmaßungen geäußert werden. Bei den Eiweiß-Fasern besteht die gleiche Lage sogar noch über den Aufbau des Makromoleküls, da wir wohl die Bausteine, jedoch nicht deren Reihenfolge innerhalb der Kette übersehen.

Historisch gesehen, dürfte die Entwicklung der Micelltheorie im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten von *Nägeli* und *Ambrohn* etwa folgendermaßen vor sich gegangen sein.

Wohl unabhängig von japanischen Arbeiten hatten *Herzog* u. *Janke* durch röntgenographische Untersuchungen die Kristallstruktur der Cellulose bewiesen. Solange man an einen niederen Polymerisationsgrad der Cellulose glaubte, war es gerechtfertigt, sich aus Kettenlänge und geforderter Parallellage der Ketten eine backsteinartige Anordnung der Cellulose-Micellen vorzustellen. Die Natur verwendet diese Bauweise z. B. bei Wollgras, bei welchem,

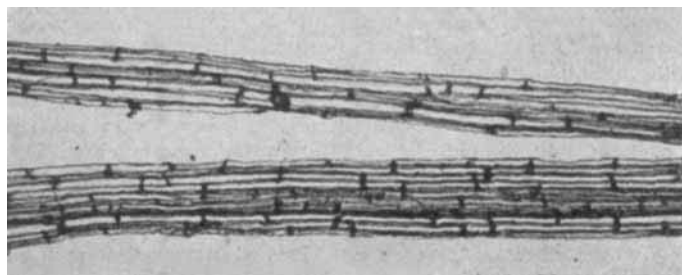


Abb. 2. Aufbau des Wollgrases.

wenn auch nicht die Micellen, sondern die Zellen selbst allerdings in sehr langgezogener Form, backsteinartig angeordnet sind. Nachdem *Staudinger* den Polymerisationsgrad der Baumwoll-Cellulose zu etwa 3000 bestimmt hatte, wuchs die Form des Backsteins außerordentlich in die Länge. Es bestand daher die Notwendigkeit, sehr kleine Endflächen der verschiedenen kristallisierten Bereiche so miteinander zu verbinden, daß gleichzeitig eine Erklärung für die hohe Festigkeit und Elastizität der Faser geliefert werden mußte. Aufbauend auf dem damaligen Befund vom Vorhandensein ungleicher Kettenlängen in nativen Fasern entstand im Anschluß an eine Arbeit von *Abitz*, *Gerngroß* u. *Herrmann*, bei *Pierce* u. Mitarb., *Hermans* u. *Kratky*, *H. Staudinger-M. Staudinger-E. Sauter* u. *Hosemann* der Gedanke der Fransenmicelle, bei welcher einzelne durchgehende Hauptvalenzen als verantwortlich für Festigkeit und Dehnung angesehen wurden.

Nach den Arbeiten *M. Staudingers* scheidet das vermeßbare Micell neuerdings überhaupt aus, dafür soll besser von einem ungestörten Zustand, aus dem sich die physikalischen Eigenschaften, wie die Doppelbrechung, ergeben, gesprochen werden.

Eine klare Vorstellung über die Entstehung und die Gestalt der Fransenmicellen übermittelt *Kratky*<sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> Siehe z. B. Z. physik. Chem. Abt. B 50, 255 [1941]. Diese Auffassung von *Kratky*, die sich nach einer mündlichen Mitteilung lediglich auf die ungefaltete Faser bezieht, setzt allerdings voraus (im Gegensatz zu der Auffassung von *Staudinger*, *Hermans*, *Lieser* u. a.), daß in der zum Spinnen benutzten Viscose der Micellverband aufgelöst ist und freie Makromoleküle von irgendwelchen Punkten aus, an denen sie sich berühren, zu ordnen beginnen und somit die Lage zweier geordneter Moleküle gegeneinander in der Längsrichtung recht willkürlich ist (nahezu statistische Verteilung, s. Abb. 3c—e). Im Gegensatz hierzu würde der energieärmste Zustand der sein, bei dem eine Ordnung über eine möglichst lange Strecke auftritt, was uns glaubhafter erscheint. Wir sind uns dabei klar, daß dem energieärmsten Zustand die Entropie entgegensteht. Andererseits scheint, wie die späteren Ausführungen zeigen, auch bei dem Feinbau von Hydratcellulose ein Ordnungsprinzip beansprucht zu sein, so daß wir also mit einem Gleichgewicht zwischen Entropie-, Symmetrie- und energieärmsten Zustand zu rechnen haben.

Bei der Versteckung der Viscosefäden ordnen sich nach *Kratky* die Micellenbereiche, die bei der ungestreckten Faser zumeist geneigt zur Faserachse liegen, parallel zu dieser, während die amorphen Bereiche verändert angenommen werden können.

Dieser folgt zunächst aus der freien Drehbarkeit eine verkümmerte Gestalt des in der Viscose befindlichen Cellulose-Moleküls.

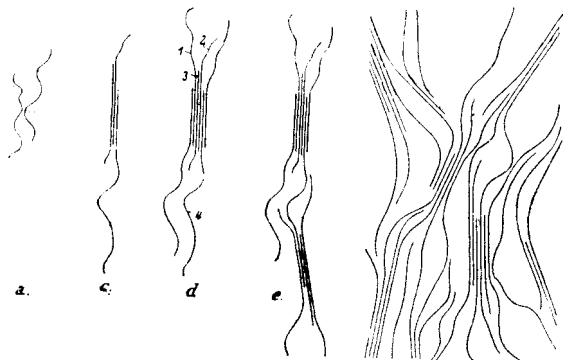


Abb. 3 nach Kratky. Entstehung des micellaren Netzes aus einzelnen Fadenmolekülen mit innerer Beweglichkeit.

Berühren sich 2 Molekülfäden, so wirkt zunächst in der Viscose das Lösungsmittel der Kristallisation entgegen, jedoch vermögen ohne weiteres im Spinnbad, in dem die Solvatationskräfte durch die Säure beseitigt werden, zwei Fadenmoleküle einen Kristallverband zu bilden.

An diesem Keim vermögen auf Grund der Brownschen Bewegung in der Nähe befindliche Fadenmoleküle einzuschnappen, wobei gleichzeitig zur Energieverminderung eine Streckung stattfindet. Da jeweilig die einzelnen Stellen der Kettenmoleküle miteinander in Kontakt treten, werden die Fäden gegeneinander verschoben, ja es ist ohne weiteres möglich, daß ein Molekül je nach seiner Länge und zufälligen Lage mit zwei oder mehr Micellkernen gleichzeitig einschnappt. Auf diese Weise entsteht ein micellares Netz, das sowohl durch Verstreckung als auch durch Entfernung des Lösungsmittels beim Trocknen an Ordnung zunimmt.

In den Micellen, die als kristallisierte Bereiche anzusehen sind, sollen die parallel, also geordnet liegenden Kettenmoleküle durch *van der Waalssche* Kräfte zusammengehalten werden.

Sowohl Schramek als auch Frey-Wyßling nehmen an, daß das Micell<sup>6)</sup> aus Ketten verschiedenster Länge zusammengesetzt ist. Die aus dem geordneten Bereich herausragenden Fransen sind nach Schramek mit den Enden der nächsten

<sup>6)</sup> Nach Frey-Wyßling bilden 100 Makromoleküle 1 Micell. Im Fibrillenquerschnitt findet man nach diesem  $30 \times 10^3$  Micellen.

Micelle verfilzt, aber doch nur durch *van der Waalssche* Kräfte verbunden, während nach Frey-Wyßling einzelne Makromoleküle in das nächste Micell übergehen, wodurch hauptvalenzmäßig Bindungen geschaffen werden. Bei dieser Auffassung ist die Querrichtung nach Aussage Frey-Wyßlings durch die höchstens  $\frac{1}{10}$  betragenden *van der Waalsschen* Kräfte, die nebeneinanderliegende Micellen verknüpfen, benachteiligt. Tatsächlich sind jedoch, wie aus der Zeichnung hervorgeht, auch die durchgehenden Makromoleküle mit den Nachbarmolekülen nur durch „*van der Waalssche* Kräfte“<sup>7)</sup> verknüpft, so daß von einer ernsthaften hauptvalenzmäßigen Verknüpfung, wie diese insbes. von Frey-Wyßling in den Vordergrund gestellt wird, kaum gesprochen werden kann.

Ehe zur Fransenmicelle näher Stellung genommen wird, sei zunächst auf die mikroskopisch und übermikroskopisch beobachteten Gestaltseinheiten eingegangen.

Gebilde, die in ihrem Durchmesser etwa dem Micell von Tab. 1 entsprechen, wurden von Gundermann an in der Schwingmühle gemahlenem Zellstoff und von uns durch sehr vorsichtige Lösung von Baumwolle mit Kupferoxydammoniak im Übermikroskop festgestellt.

Auffallend ist der leichte Zerfall der Micellen in kurze Bruchstücke, die ebenfalls bei Heß sehr klar für Zellstoff und bei uns für Baumwolle gezeigt werden.

Diese Querunterteilung tritt fast gleichzeitig auf mit der Längsaufspaltung in Fibrillen, was mit den heutigen Anschauungen wohl kaum vereinbar ist.

Bemerkenswert ist, daß die Unterteilung mit den Berechnungen von G. V. Schulz wohl für Baumwolle, jedoch nur

<sup>7)</sup> Besser erscheint es, den ganz verschieden gebrauchten Ausdruck „*van der Waalssche* Kräfte“ auf dem Cellulose-Gebiet ganz zu vermeiden. Wir sprechen im folgenden von Restaffinitäten oder koordinativen Kräften.

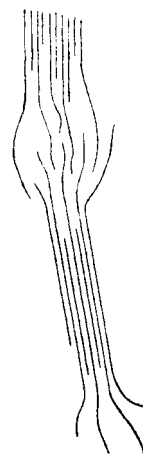


Abb. 4 nach Schramek. Zusammenhalt zweier Micellen durch Verhängung der Fransen mittels *van der Waalsscher* Kräfte

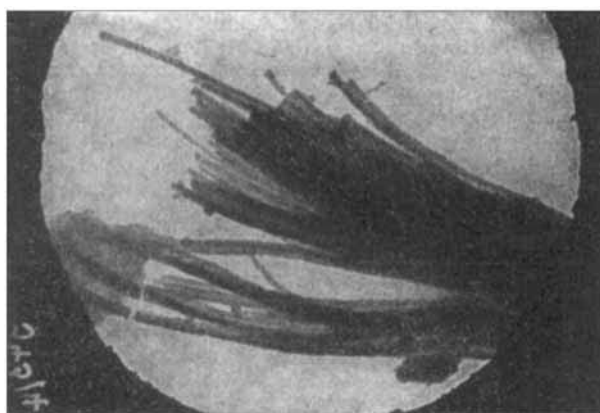
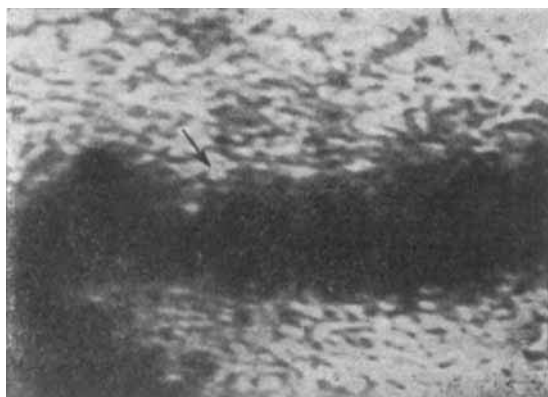
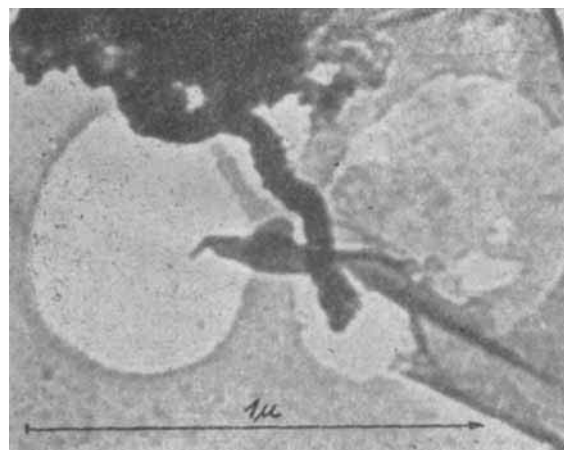


Abb. 5. Zellstoff mechanisch in der Schwingmühle zertrümmert.

Aufn.: Gundermann u. Heß.

Abb. 6. Baumwolle durch Auflösung zerteilt.

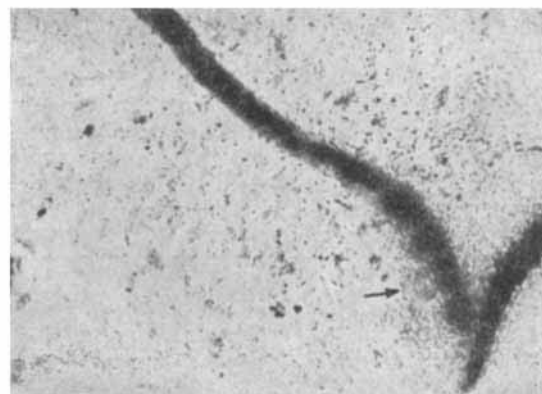
Aufn.: Franz Schiebold-Wallner.



0,1  $\mu$  1  $\mu$

Abb. 7 u. 8. Teilbilder von 5, jedoch angequollen. Hierdurch Auflösung der Micelle in kurze Grundfibrillen.

Aufn.: Gundermann.



bedingt für Zellstoff übereinstimmt. Es scheint, als ob auch bei letzterem die Gruppierung von etwa 500 Glucose-Resten noch eine besondere Bedeutung besitzt.

### 3. Dermatosom.

Im Gegensatz zur mechanischen Aufspaltung und zu der vorsichtigen Anlösung führt der chemische Abbau zu einer bevorzugten Querspaltung der Faser, welcher die Botaniker seit langem ihre Aufmerksamkeit gewidmet haben.

Behandelt man Baumwolle mit kochender verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , trocknet bei  $70^\circ$  und netzt anschließend mit verd.  $\text{NaOH}$ , so entstehen geldrollenartige Bruchstücke, deren Anfangsstadium folgendermaßen aussieht (Abb. 9).

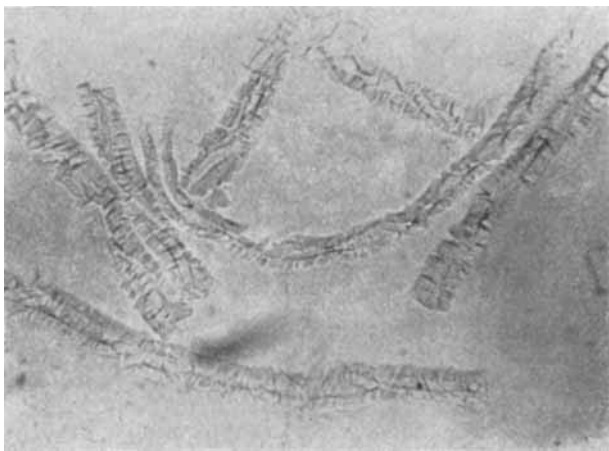


Abb. 9. Baumwolle durch chemischen Abbau quer unterteilt. Dermatosomen. Vergr. 1:250.

Dieses Bild zeigt für die Reißflächen eine spiralartige Anordnung, wie diese in ähnlicher Weise bei der Xanthogenierung von Cellulose von *Schramek* nachgewiesen wurde.

Diese Trennebenen können wohl kaum mit der bisherigen Anschauung der Fransenmicelle in Einklang gebracht werden, bei welcher die Verschiebung der Makromoleküle gegeneinander wahllos vorgenommen erscheint.

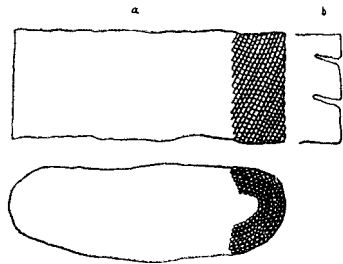


Abb. 10. Schemat. Darstellung der Querunterteilung von Abb. 7 (maßstäbl. gezeichnete unterteilte Fibrillen).

Man muß wohl annehmen, daß die Lockerstellen<sup>9)</sup> sich bei nativen Fasern auf einer Ebene<sup>9)</sup> befinden. Die Entstehung der Dermatosomen ist dann etwa so zu erklären, daß an den Lockerstellen der Abbau eintritt und die dazwischenliegende Substanz spannungsfrei wird.

Die herrschende Vorstellung geht von der Tatsache aus, daß bei der Bestimmung des Polymerisationsgrades sowohl von Zellstoff als auch von Baumwolle verschiedene Kettenlängen nebeneinander auftreten. Jedoch ist zunächst keineswegs erwiesen, wie weit die kürzeren Ketten durch Abbau bei der Vorbehandlung und bei der Bestimmung des Polymerisationsgrades entstehen. Daß dies beim Aufschluß des Holzes in hohem Maße der Fall ist, dürfte selbstverständlich sein. Kürzlich hat *G. V. Schulz* für Baumwolle sogar einen einheitlichen Polymerisationsgrad von  $3100 \pm 100$  nachgewiesen.

Im allg. ist die Pflanze bestrebt, chemische Reaktionen lokal bis zum Ende durchzuführen<sup>10)</sup>. So wandelt sich in der Zelle Chlorophyll zum Blattgelb um, ohne daß durch das ganze Blatt gleichmäßig Zwischenprodukte zu fassen wären. Im Falle der Cellulose scheinen sich ebenfalls gleiche Kettenlängen ohne faßbare Zwischenstufen zu bilden. Es entspricht auch weit mehr dem allgemeinen Aufbau der Kristalle,

als wenn man annimmt, daß die Micellen aus ungleichen Kettenlängen gebildet werden und die abweichenden Längen zu herausstehenden Fransen führen und sogar in den nächsten Kristall übergehen. Legt man die obige Vorstellung zugrunde, so würden die Enden der Makromoleküle in der Ebene einer Kristallfläche geordnet sein und keine Möglichkeit besitzen, in benachbarte Micellen in Längs- und Querrichtung überzugehen<sup>11)</sup>.

Parallel zu dieser Kristallebene würden jedoch auch die Lockerstellen geordnet sein, so daß sich hieraus zwanglos für native Cellulosen eine Aufteilung von Micellen in kleinere Bruchstücke als Makromoleküle ( $1,4 \mu$ ) durch chemische und mechanische Beanspruchung ergeben würde.

Bei der bisherigen Vorstellung ist z. B. der Reifeverlauf, der zu einer Depolymerisation führt, schwer vorstellbar, während bei der von uns beschriebenen möglichen Anordnung ein Zerfall einer Micelle in 2 kleinere leicht erklärt werden kann.

Zu berücksichtigen ist, daß ein Linearmolekül gegenüber chemischen und technischen Einflüssen ziemlich instabil ist. Man darf daher folgern, daß die Hauptvalenzkräfte keineswegs über die ganze Moleküllänge gleichmäßig verteilt sind und in ihrer Stärke durch die sich zum parallel liegenden Makromolekül auswirkenden Nebenvalenzen beeinflusst werden. Man kann vielleicht einen Wechsel von Häufungen mit entsprechenden Herabminderungen in den Hauptvalenzkräften annehmen, der u. U. oscillatorisch vor sich geht<sup>12)</sup>. Auch durch diesen ungleichmäßigen, jedoch periodischen Aufbau, der viele bisher schwer erklärbare Erscheinungen der Linearmoleküle zu deuten imstande sein würde, können die Lockerstellen erklärt werden. Man kann bei den im Linearmolekül vor sich gehenden Schwingungen Wellenberge und Wellentäler annehmen, die im Fall, daß sie sich überdecken, sich gewissermaßen aufheben und so zu schwachen Stellen führen. Andererseits kann an den reaktionsfähigen Stellen ebenfalls durch Oscillation<sup>13)</sup> ein Austausch der in Längs- und Querrichtung wirkenden Kräfte angenommen werden, so daß bei einer bestimmten Lage zweier Linearmoleküle zueinander die Querkkräfte zu Lasten der in der Faserachse wirksamen Hauptvalenzen verstärkt werden. Aus den dargelegten Gründen erscheint es uns nicht angängig, bei Linearmolekülen zu sagen, daß die Querrichtung nur über ein Zehntel der Kräfte verfüge wie die in der Längsrichtung wirkenden Hauptvalenzen.

Man kann wohl weiter annehmen, daß die Stärke der senkrecht zur Faserachse wirkenden Kräfte von der Ordnung der Makromoleküle zueinander weitgehend beeinflusst wird, was bei umgefällten Fasern von der Konzentration der Spinnlösung, vom Polymerisationsgrad, vom Spinnbad sowie von dem Maße der Ver Streckung fallweise abhängt. Offen bleibt die Frage des Zusammenhalts der verschiedenen geordneten Bereiche untereinander.

Erörtert seien zunächst drei Möglichkeiten.

1. Ein Teil der Makromoleküle sowie schmalere Micellen, die nach den Untersuchungen von *G. V. Schulz* ebenfalls einen Polymerisationsgrad von 2000 besitzen müssen, ist ungeordnet und würde als Fugenkitt wirken<sup>14)</sup>.
2. Eine Fremdschubstanz, wie z. B. das auch in Baumwolle stets angetroffene Pektin, verklebt in dünnsten Schichten die geordneten Bereiche, wobei Spuren von Ca eine Rolle spielen könnten. Flachszellulose zerfällt bei Entfernung des Ca, z. B. bei Behandlung mit Oxalaten.
3. Die  $\text{COOH}$ -Gruppen bilden koordinative Kräfte

<sup>11)</sup> Man darf allerdings nicht an die oft angeführte Ziegelform denken, sondern eher an parallel liegende Fasern eines schnittigen Kamms. Die Makromoleküle können etwas gegeneinander verschoben sein, so daß ein fadenförmiger Rhombus entsteht.

Es ist festzustellen, daß die rel. Größenverhältnisse der Makromoleküle und der Textilfasern ungefähr einander entsprechen. Baumwolle hat einen mittleren Durchmesser von  $22 \mu$ , bei einer mittleren Länge von  $35 \text{ mm}$ . Eine feine Wolle kann mit  $20 \mu$  Faserdurchmesser angenommen werden und etwa  $5 \text{ cm}$  Länge, so daß Durchmesser zu Länge jeweilig etwa 1:1000 beträgt.

<sup>12)</sup> Man kann auch annehmen, daß es sich um eingefrorene kurzperiodische Gitterstörungen infolge verborgener elastischer Spannungen handelt, wie sie ähnlich bei metallischen Werkstoffen von *Dehlinger* angenommen wurden. Jedenfalls dürfte die Ansicht von derartigen periodischen Schwankungen eher mit dem Bild von Lockerstellen vereinbar sein, als der Einbau von Carboxyl-Gruppen.

<sup>13)</sup> Wir sind uns bewußt, daß für die verschiedenen Erscheinungen auch andere Erklärungen beigebracht werden können.

<sup>14)</sup> Man kann hierbei annehmen, daß nicht einzelne Ketten, sondern ein Haufwerk von schmalen Micellen bis herunter zu Einzelketten die einzelnen dickeren Micellen in gleicher Orientierung umgeben, so daß die genau geordneten Bereiche nicht unmittelbar, sondern durch Vermittlung der zwischengelagerten feineren Micellen bzw. Ketten miteinander verbunden sind. Man erreicht hiernach einmal, daß die Packungsdichte der Hydratcellulose im wiederausgefällten Zustand etwa gleicher Größe ist wie bei der nativen Cellulose, weil sich durch die Zwischenlagerung dünnerer und feinerer Micellen zwischen dickere eine bessere Packung unter Ausfüllung der Hohlräume ergibt. Für eine derartige Anordnung spricht auch das Verhalten des Röntgenfaserdiagramms, welches häufig insbes. bei hochverreckten Fasern eine Verschmierung der Schichtlinien zeigt, deren Lage aber nicht geändert ist. Dies beweist, daß die dafür verantwortlichen Gitterbereiche neben denjenigen dickeren, welche zu Interferenzpunkten führen, relativ schmal, aber jedenfalls gleich gut orientiert sind. Eine derartige Ultrafibrillarstruktur ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Sie unterscheidet sich von der *Sauterschen* Anschauung dadurch, daß *Sauter* eine Aufspaltung der ursprünglich homogenen Micellen am Kopf und Fußende vornimmt, jedoch nicht an den Seiten. Nach dieser Vorstellung könnte am Kopf und Fußende außerdem eine Aufspaltung oder eine Fransenstruktur vorhanden sein. Dieses Bild würde auch die Biegemöglichkeit der Faser ohne Annahme von Fransenbereichen amorpher Art erlauben.

<sup>9)</sup> *Schiebold* macht freundlicherweise darauf aufmerksam, daß bei Kristallen allgemein, also solchen anorganischer und organischer Natur, in Abständen von  $0,5-1 \mu$  Störstellen vorhanden sind, an denen man eine Spaltung besonders leicht durchzuführen vermag. Vielleicht ist dies allgemein auf eine abschnittsweise Baudurchführung zurückzuführen.

<sup>10)</sup> Bezüglich der Einordnung von Gruppen in gleiche Ebenen sei auf die großen Netzebenenabstände bei den Paraffinen und Fettsäuren sowie bei Alkoholen aufmerksam gemacht (vgl. Strukturbericht, Erg.-Bd. II, S. 821 ff.).

<sup>11)</sup> Nach einer bisher unveröffentlichten Arbeit von Prof. *Noack*.

Gegen diese Annahme des völlig abgegrenzten Cellulose-Kristalls sprechen die ungleichen Bruchstücke bei mechanischer Beanspruchung. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß Pektine sowie andere Fremdstoffe auch Ca bei Hydratcellulose ausscheiden und für deren Fasereigenschaften eine neue Erklärung notwendig wäre. Daher ist die dachziegelartige Anordnung der Makromoleküle zu erörtern, derart, daß die Verschiebung jeweilig 500 Glucose-Reste beträgt und auf diese Weise die Spaltebenen erhalten bleiben.

Die Ordnung entspräche dann, wie oben vorgeschlagen, einem Kamming oder Baumwollgarn, jedoch mit dem Unterschied,

1. daß die Verschiebung der Makromoleküle nicht statistisch, sondern gesetzmäßig geregelt ist,
2. daß der Zusammenhalt der Makromoleküle nicht nur durch die gegenseitige Reibung, sondern zusätzlich durch koordinative chemische Kräfte bewirkt wird.

Ein aus Einzelfasern zusammengesetztes Garn, dessen technologische Eigenschaften von der Reibung<sup>15)</sup> der Fasern gegeneinander bedingt sind, besitzt 33–50% der Substanzfestigkeit, so daß also beim Hinzukommen von koordinativen Bindungen es sehr wohl möglich ist, daß die Festigkeit der Einzelfaser etwa derjenigen entspräche, die unter der Annahme hauptvalenzmäßiger Bindungen der Makromoleküle errechnet wird, was von Mark u. Hengstenberg bekanntermaßen für Jute durchgeführt wurde.

Noch treffender erscheint uns folgendes Beispiel.

Manche Kammzüge, bei denen also die Einzelfasern parallel zueinander liegen, jedoch in ihren Enden gegeneinander verschoben sind, ergeben beim Lagern insbes. in feuchter Atmosphäre, begünstigt durch beim Lagern entstehenden Druck, ein vollkommen verfilztes Gefüge. Es bestehen dann keinerlei Möglichkeiten mehr, auf mechanischem oder chemischem Wege die Einzelfasern herauszulösen. Man hat sich dies wohl so vorzustellen, daß durch den Druck die Fasern so aneinander gebracht werden, daß eine genügende Anzahl von koordinativen Bindungen zwischen den Fasern gebildet wird. Diese sind stärker als die Lockerstellen der in der Längsrichtung wirkenden Hauptvalenzen, denn die Einzelfasern sind nicht mehr einzeln isolierbar. Es ist notwendig, das Gesamtgefüge zu zerreißen<sup>16)</sup>. Die von Frey-Wyßling geforderte hauptvalenzmäßige Verbindung der Micellen in der Faserichtung wird von uns völlig aufgegeben und allein die Querkkräfte, die senkrecht der Faserachse die Fasern koordinativ verbinden, für die Festigkeit der Fasern verantwortlich gemacht.

Unsere Anschauung wird vielleicht am besten durch folgendes Schema verdeutlicht (Abb. 11).

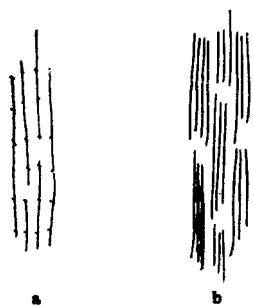


Abb. 11. Schematische Darstellung eines a) Makromolekülgitters, b) Micellgitters.

b zeigt das Modell der nativen Cellulose-Fasern, wobei allerdings noch die nicht völlig gesicherte Annahme zugrunde gelegt wird, daß Micellen und somit feine Kristallen ent-

Bei a ist eine lediglich aus Linear-molekülen aufgebaute Struktur angenommen, die vielleicht für Polyamid-Fasern zugrunde gelegt werden kann. Bei letzteren tritt beim Verziehen der Faser ein Gleiten der einzelnen linearen Bausteine gegeneinander solange ein, bis die Nebenvalezenkräfte, ausgehend von den CO- und NH-Gruppen, gegeneinander einschnappen und nun eine wesentliche Verfestigung herbeiführen. Das außerordentlich klar ausgeprägte Röntgendiagramm spricht dafür, daß die Einzelbausteine weitgehend parallel liegen.

sprechende abgegrenzte geordnete Bereiche tatsächlich bestehen. Innerhalb der Micellen enden die Makromoleküle in eine Ebene, die jedoch nicht senkrecht zur Micellachse zu liegen braucht. Die Micellen können gegeneinander verschoben sein, wobei in der Schemazeichnung jeweilig die Mitte des einen Micells auf der Nachbarfläche liegen kann. Eine Drillung der Makromoleküle innerhalb des Micells müßte röntgenologisch nachweisbar sein, ohne daß sich hierfür bisher Anhaltspunkte finden lassen<sup>17)</sup>.

Zum strukturellen Aufbau ungefällter Fasern gelangen wir später. Zunächst kehren wir zu der unterschiedlichen Quellung und Naßfestigkeit nativer und ungefällter Cellulose zurück, die für die hohe Gebrauchstüchtigkeit in erheblichem Umfang verantwortlich ist.

#### 4. Quellung und Naßfestigkeit.

Hierzu schreibt Kratky<sup>18)</sup>: „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.“

Man könnte nun annehmen, daß nicht etwa die Moleküllänge für die erwähnte Diskrepanz verantwortlich ist, sondern verschiedenartige Querkkräfte, z. B. eine verschiedene Packungsdichte, insbes. da die Baumwolle eine Dichte von 1,54 im Gegensatz zu einer normalen Dichte synthetischer Fasern von 1,52 besitzt. Jedoch konnte weder durch verschiedene Ver Streckung noch durch Veränderung der Konzentration der angewandten Viscose ein Unterschied in der Dichte erreicht werden.

Tabelle 2. Dichte der Cellulose-Fasern und ihre Ver Streckung\*.) (Versuchsfasern von Dr. J. Harms.)

Versuchs-Nr. Lilienfeld-Verfahren	Ver Streckung	Dichte
234/15/114	68% + Bremse	1,517
234/15/115	68% ohne Bremse	1,516
234/15/116	nur Bremse	1,517
234/15/117	ohne Ver Streckung	1,514

\*.) Bei sehr hohen Ver Streckungsunterschieden zeigen sich allerdings deutlich Unterschiede, so stellt Frey (Rhodiaseta) bei um 70% und 1000% ver Streckten Acetat-Fasern Dichten von 1,286 und 1,230 fest. Wird durch Quellung die Ver Streckung rückgängig gemacht, so sinkt die Dichte auf 1,29.

Tabelle 3. Dichte der Cellulose-Fasern und Konzentration der Viscose. (Versuchsfasern von Dr. H. Rauch.)

% Cellulose in der Viscose	Dichte	% Cellulose in der Viscose	Dichte
4,0	1,529	10,3	1,528
7,0	1,529	13,8	1,528

Zwar ist es möglich, z. B. durch einmaliges Trocknen bei 170°, die Dichte von Viscose-Fasern und zugleich ihren Quellgrad auf 1,535 und somit wesentlich zu erhöhen, ohne daß jedoch die Naßfestigkeit zunimmt. Infolgedessen sind die koordinativen Kräfte wohl für die Quellbarkeit<sup>19)</sup>, jedoch nicht für die Naßfestigkeit verantwortlich.

Nur durch einen chemischen Eingriff lassen sich Quellbarkeit und in gewissem Umfang auch Naßfestigkeit verbessern.

Da van der Waals'sche Kräfte nur etwa  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{100}$  von Valenzkräften betragen, wurden die Makromoleküle synthetischer Cellulose-Fasern durch kürzere und längere Brücken miteinander verbunden, wobei als kürzestes Querglied Formaldehyd verwandt wurde.

Daß Formaldehyd tatsächlich nicht nur einseitige Acetale bildet, sondern als wirkliche Brücke<sup>20a)</sup> auftritt, wurde von uns verschiedentlich durch vergleichende Quellungsmessungen an Fasern, die sowohl mit monofunktionellen als auch bifunktionellen im übrigen gleichartigen langkettigen Verbindungen kondensiert waren, festgestellt. Daneben deutet schon die erhebliche Wirkung von nur 0,3% an eingebautem Formaldehyd in gleiche Richtung (5 Mol Formaldehyd auf 2 Mol Cellulose). Die Löslichkeitseigenschaften einer derart behandelten Baumwolle sind so verschlechtert, daß der Polymerisationsgrad nicht festgestellt werden kann, ohne die neue Bindung zu lösen.

<sup>17)</sup> Man könnte aber auch, wie kürzlich gemeinsam mit Schiebold u. Walner gezeigt wurde annehmen, daß die Verdrillung keine stetige ist, sondern daß gewisse Gitterbereiche innerhalb des Micells als ganzes gegeneinander verdrillt sind, ähnlich wie in einem Fingerring. Soweit die Röntgeninterferenzeffekte von derartigen Micellmosaikteilen, welche in sich gittermäßig geordnet sind, herrühren, würde allerdings der genannte Effekt ausbleiben.

<sup>18)</sup> Diese Ztschr. 53, 153 [1940]. (Siehe hierzu den Vortrag von Stuart auf der Bunsen-tagung 1943.)

<sup>19)</sup> Erwähnt sei, daß das aus dem Elektronenbeugungsdiagramm feststellbare Gittergefüge durch die Trocknung scheinbar unbeeinflusst bleibt. Jedoch im Röntgendiagramm zeigt sich eine mit der Trocknung fortschreitende Ordnung. (Siehe z. B. Kratky, Z. physik. Chem.)

<sup>20a)</sup> Siehe hierzu Schaeffer, ZKS 48, 1 [1943].

Es gelingt auf diese Weise, den Quellgrad bis auf den der Baumwolle herabzusetzen, die rel. Naßfestigkeit wird jedoch bei normalen Polymerisationsgraden nur wenig beeinflusst.

Tabelle 4. Unabhängigkeit des Quellgrades und der Reißfestigkeit vom Polymerisationsgrad bei F-Behandlung.  
(Nach Dillenius, 3. Forschungsheft des ZKR.)

Viscose	Polymerisationsgrad	Quellgrad	Festigkeit in Rkm	Rel. Naßfestigkeit
Behandelt	360	76	24,2	6,4
Unbehandelt	221	27	24,2	6,7
Behandelt	87	66	9,8	46,3
Unbehandelt	82	36	12,2	80,1

Lediglich bei sehr stark abgebauten Cellulosen wirkt sich die brückenartige Verbindung zu größeren Micellkomplexen auch in der Längsfestigkeit aus. Gemeinsam mit Schiebold wurde festgestellt, daß durch den Einbau von Brücken das Röntgendiagramm von Fasern nicht geändert wird. Dies ist entweder darauf zurückzuführen, daß die angewandte Formaldehyd-Menge zu gering ist, um sich im Diagramm auswirken zu können, oder darauf, daß vorzugsweise die ungeordneten, also geneigt zur Faserachse liegenden Bauelemente brückenartig verbunden werden.

Bei Eiweiß-Fasern wie Keratin, Casein-Fasern und Polyamid hat man sich den Eintritt von Brücken jeweilig zwischen zwei Linearmolekülen zu denken.

Zusammengefaßt kann festgestellt werden, daß die Molekülgröße und die micellare Ordnung und somit die kleinsten Bauelemente der gewachsenen Faser keineswegs für ihre hohe relative Naßfestigkeit verantwortlich sind. Es gibt eine Reihe Beispiele, daß die chemische Konstitution nicht allein die technologischen Eigenschaften eines Stoffes maßgeblich beeinflusst. Bei Metallen z. B. weiß man, daß eine blank polierte und schon ankorrodierte Oberfläche für den Angriff von Säuren und Salzen von wesentlichem Einfluß ist. Auch die Lage der Moleküle zueinander, also das innere Gefüge, verändert die Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegen technische und chemische Beanspruchungen, wobei an die Unterschiede eines kalt gezogenen und eines warm vergüteten Drahtes erinnert sei, die sich in der Spannungskorrosion ausdrücken. Bei niedermolekularen organischen Systemen hat insbes. in der letzten Zeit Weygand eine Reihe beachtenswerter Beiträge geliefert. Es erscheint daher zweckmäßig, zu prüfen, ob die Gestalt makromolekularer Stoffe einige aus dem molekularen Strukturbild nicht erklärliche Eigenschaften zu deuten vermag.

## 5. Schraubenförmige Fibrillen.

Es wird daher zunächst untersucht, ob nicht größere Bauteile das technisch so wichtige Verhalten dieser Faser im wäßrigen Medium veranlassen. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß man durch Aufquellen in Natronlauge und anschließendes Abquetschen eine Aufteilung in

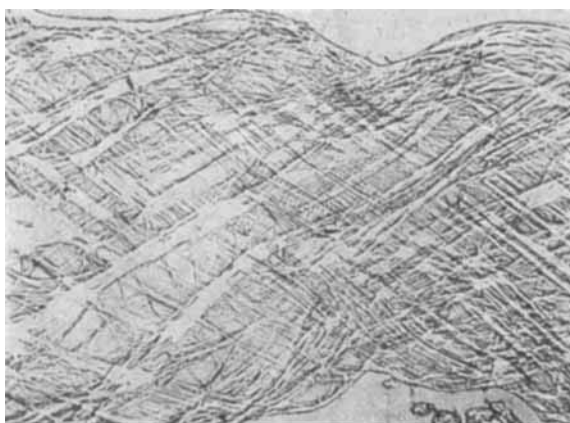


Abb. 12. Baumwolle. Plastifiziert und abgequetscht.  
v = 150.

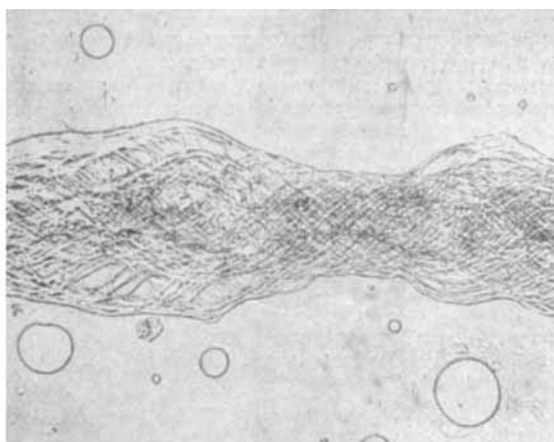


Abb. 13. Hanf. Plastifiziert und abgequetscht.  
v = 150.

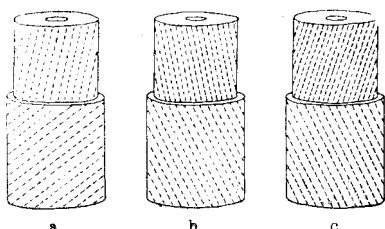


Abb. 14. Windungssinn verschiedener Bastfasern (nach Reimers).

- a) Hanfgruppe: primäre und sekundäre Membran linksgewunden;
- b) Nesselgruppe: äußere und zentrale Schicht rechtsgewunden;
- c) Flachsguppe: äußere Schicht rechts-, zentrale linksgewunden.

schraubenförmig angeordnete Fibrillen erzielen kann, die in ihrem Neigungswinkel zur Faserachse bei verschiedenen Pflanzen stark voneinander abweichen. Die Fibrillen sind in konzentrisch zur Faserachse gelegenen Lamellen parallel geordnet. Jedoch ist der Gang, wie Reimers fand, häufig gegenläufig, überdies mit verschiedenem Neigungswinkel in den verschiedenen Lamellen.

Von der Neigung des Schraubenwinkels hängt das Maß der elastischen Dehnung ab. Bei Baumwolle rechnet Frey-Wyßling mit 25 schalenartigen Lamellen zu je 100 Fibrillen, wobei jede Lamelle dem Wachstum eines Tages entspricht, also insgesamt 2500 Fibrillen im Querschnitt der Faser. Tritt jetzt Wasser in die micellaren und fibrillären Zwischenräume der Faser, so wird ein Teil der koordinativen Kräfte für die Hydratation<sup>20)</sup> verbraucht und kann daher nicht mehr dem Zusammenhalt und somit der Festigkeit der Gesamtstruktur dienen.

In das Micell selbst tritt, wie bereits Nägeli aussagte, kaum Wasser, wie durch die fast unveränderten Raumgitterkonstanten im trockenen und befeuchteten Zustand bewiesen wird. Die Quellung in der Längsrichtung wird durch die anisotrope Anordnung des micellaren Gefüges sehr beschränkt (bei Flachs nach v. Höhnelt<sup>21)</sup> nur 0,1%).

Würden die Fibrillen gerade angeordnet sein, so könnte das Quellungswasser sich ähnlich auswirken wie bei synthetischen Fasern. Durch den schraubenförmigen Gang, der in den einzelnen Lamellen sogar zuweilen noch gegenläufig ist, wirkt sich einerseits die durch die Anisotropie hervorgerufene geringe Längsquellung entsprechend dem Parallelogramm der Kräfte aus, darüber hinaus behindern die Fibrillen sich gegenseitig, sie verkeilen die Oberfläche und wirken der Ausdehnung der Gesamtfaser entgegen. Ein Teil verkürzt sich sogar dadurch, daß infolge der Dickenzunahme die Gesamtlänge der Einzelkränze vergrößert wird.

Der in den Lamellen verschiedenartige Neigungswinkel der Fibrillen wirkt sich bei der Quellung ähnlich wie beim Sperrholz aus.

Gleichzeitig wird durch diese Verquellung die Reibung der Bauelemente gegeneinander so vermehrt, daß die durch den Wassereintritt hervorgerufene Ausdehnung und hiermit Lockerung des Gefüges aufgehoben wird. Infolgedessen entspricht die Naßfestigkeit von Baumwolle der Trockenfestigkeit. Daß diese Überlegung richtig ist, läßt sich auf drei Wegen erhärten.

Tabelle 5. Zusammenhang zwischen Struktur und rel. Naßfestigkeit bei nativer und umgefällter Cellulose.

	P'Grad	Quellgrad	Rel. Naßfestigkeit
Ägyptische Baumwolle	3600	41	106
Abgebaut durch Wäsche	1000	42	108
18 Wochen bewettert	327	43	53
Schwarza B Zellwolle	415	110	54
Flox S	230	117	60

1. Baut man Baumwolle durch Wäsche oder Bewetterung ab, so bleibt der Quellgrad voll erhalten, und die rel. Naßfestigkeit bleibt ebenfalls bei mittleren Abbaugraden auf über 100%. Da Baumwolle vom Polymerisationsgrad 327 nur noch 7 Rkm trocken und 3,6 naß besitzt, ist der Wert für die rel. Naßfestigkeit bei der fast vollkommenen Gefügestörung recht zweifelhaft. Auf jeden Fall sind bei Baumwolle sowohl Quellgrad als auch

Naßfestigkeit vom Polymerisationsgrad und damit von der Micellgröße, solange die Faserstruktur erhalten bleibt, unabhängig.

Umgefällte Hydratcellulose-Fasern besitzen ebenfalls unabhängig von der Kettenlänge einen hohen Quellgrad und dementsprechend eine niedere rel. Naßfestigkeit.

2. Bekanntermaßen besitzt eine ausgereifte Baumwolle noch nicht die Schraubentextur. Es wurde daher von 15 Tage

<sup>20)</sup> Nach Schiebold.

<sup>21)</sup> Mikroskopie der technisch verw. Faserstoffe, 1905, S. 21.

alter Baumwollfaser zunächst die Reißfestigkeit bestimmt, die auffällig niedrig liegt, und anschließend die Quellbarkeit. Diese ist doppelt so hoch wie diejenige von reifer Baumwolle. Um jedoch dem zu begegnen, daß die Cellulose in einer derart jungen Baumwolle noch nicht voll ausgebildet sei und infolgedessen andere Festigkeits- und Quellungs-eigenschaften besitzen müßte, wurde die Quellung von Wollgras<sup>22)</sup> ermittelt, welches sich ohne irgendwelche Schraubenstruktur aus vollkommen parallel zueinander liegenden Bausteinen zusammensetzt. Der gefundene Quellwert beträgt 150%.

3. Vermehrt man die schraubenförmigen Windungen dadurch, daß man aus Baumwollflocke ein Garn spinnst, so steigt dessen rel. Naßfestigkeit sogar noch um 10—20% über die rel. Naßfestigkeit der Flocke hinaus.

Die umgefällte Hydratcellulose verfügt keineswegs über eine ähnliche kunstvolle Unterteilung, auch wenn sie sich beim Abquetschen in ein Netzwerk unterteilen läßt. Infolge ihrer inneren Homogenität ist die Quellung viel ungehinderter, und die rel. Naßfestigkeit sinkt ab. Doch wenn wir zur Herstellung eines Stoffes ein Garn spinnen, wird dieses ja auch mit einer schraubenförmigen Anordnung versehen. Allerdings sind die Elemente in einem Fall Fibrillen, u. zw. 2500, beim Garn dagegen je nach dem Grad der Ausspinnung 30—70 Fasern je Querschnitt. Doch vielleicht ist auch bei diesen eine Andeutung für eine durch Verkeilung erreichte verbesserte rel. Naßfestigkeit der Micelle gegenüber der Faser.

Schon eine oberflächliche Betrachtung lehrt, daß infolge der schrägen Lage der gespannten Fasern zur Krafttrichtung die angelegte Zugspannung in Komponenten zerlegt werden muß, die parallel und senkrecht zur Einzelfaser liegen. Nur die ersteren würden die tatsächliche Längsfestigkeit der Fasern im Verbands ergeben, die letzteren dagegen Druckspannungen, die eine erhöhte Reibung der Faserteile bewirken. Infolgedessen muß sich wegen der Verdrehung eine scheinbare Festigkeitserhöhung ergeben.

Aus der Gebrauchswertreihe des ZKR, die alle deutschen Zellwolltypen umfaßt, ergibt sich, daß bei normalen Zellwollen bei hoher Drehung (Zwirn) eine Neigung zur Erhöhung der rel. Naßfestigkeit zu bestehen scheint, während bei hochnaßfesten Zellwollen infolge der ganz anders gelagerten inneren Spannung und der höheren Orientierung eine Tendenz zur Herabsetzung vorhanden ist. (Eine Ausnahme macht aus hier nicht näher zu erörternden Gründen Duraflox.)

Tabelle 6.

Rel. Naßfestigkeit	Flocke	Einf. Garn	Zwirn
Normale Zellwolle .....	54,1%	54,10%	58,34%
Hochnaßfeste Zellwolle .....	63,5%	59,3 %	62,3 %

Es ist also keineswegs notwendig, wie dies von verschiedenen Seiten geschieht, zur Klärung der hohen Naßfestigkeit von Fremdhautsystemen zu sprechen.

Dieser Auffassung kann vielleicht die verschiedene Löslichkeit nativer und umgefällter Cellulose in Alkali, in gesättigter Calciumrhodanid-Lösung, in Natriumzinkat-Lösung sowie Ameisensäure und Calciumchlorid entgegengehalten werden, über die kürzlich recht eingehend *Marschall* berichtete. Jedoch sind diese Unterschiede einerseits durch den verschiedenen Polymerisationsgrad, zum anderen durch die verschiedene Packungsdichte der Micellen erklärbar. Ein Beweis für die ausschlaggebende Bedeutung der inneren Oberfläche wurde dadurch geliefert, daß schwinggemahlene native Cellulose in allen angewandten Lösungsmitteln voll löslich ist. Gerade *Marschall* zeigt, daß native Cellulose, die chemisch auf den Polymerisationsgrad der Hydratcellulose abgebaut wurde, keineswegs voll die Löslichkeitseigenschaften von Hydratcellulose besitzt. Hierzu ist erst eine Umfällung, u. zw. weitgehend unabhängig von der Molekülgröße, nötig. Also auch hier ist die durch das Umfällen veränderte Gestalt von ausschlaggebender Bedeutung.

Für Fichten-Cellulose hat kürzlich *Schrammek*, wie bereits von *C. B. Correns* vor längerer Zeit an einer Bastzelle von *Euphorbia palustris* dargestellt, gezeigt, daß die Natur eine einzelne bandförmige Lamelle um einen Kern von gerade liegenden Fibrillen ebenfalls schraubenförmig anordnet. Die von ihm auch für Fichtenzellstoff gezeigte Kugelbauchquellung bestätigt, daß das Bestreben der Fibrillen des Faserinnern zu hoher Quellung durch die bandförmigen Lamellen beschränkt wird.

Bei Wolle liegen die einzelnen aus Spindelzellen aufgebauten Fibrillen nur schwach gedreht. Jedoch wird intramolekular durch Salz- und Cystin-Bindungen einer übermäßigen Quellung begegnet. Außerdem werden die Fibrillenbündel durch die ringförmig gelagerten Schuppen geschützt. Die Natur verwendet also unabhängig von der chemischen Substanz zum Faseraufbau ähnliche Mittel, um einer übermäßigen Quellung der verschiedenen

Fasern entgegenzuwirken. Löst man die Cystin-Brücken<sup>23)</sup> z. B. durch Reduktion mit Thioglykolsäure, so sinkt die Naßfestigkeit, dementsprechend steigt die Dehnung. Stellt man die brücken-

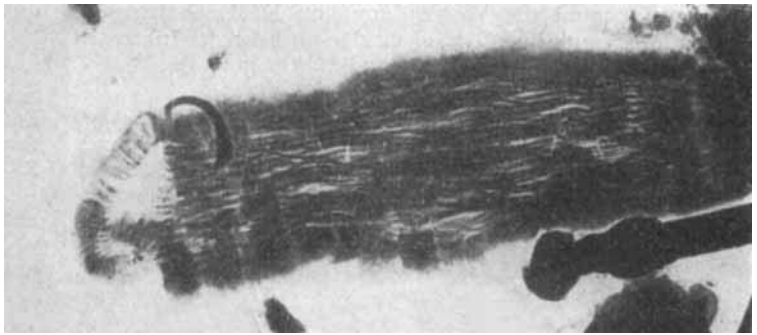


Abb. 15. Durchtrennen der Längsfibrillen in der Faser durch die Spiralbandbildung.  $v=150$ .



Abb. 16. Der Feinbau von Zellstoff-Fasern nach *Schrammek*.

artige Verbindung durch Einwirkung von Dihalogeniden, z. B. Trimethyldibromid, wieder her, so steigt die Widerstandsfähigkeit insbes. gegen Alkalien auf ein Vielfaches.

Bei künstlich gesponnenem Eiweiß und Cellulose-Fasern scheinen keine Möglichkeiten vorzuliegen, die Einzelfaser aus schraubenförmigen Fibrillen aufzubauen oder mit einer Lamelle jedes Fäserchen zu umwickeln. Infolgedessen bleibt zunächst der Weg der Wolle, für den von unserer Seite in der letzten Zeit einige Vorschläge sowohl für Eiweiß (Casein) als auch für Cellulose-Fasern gemacht wurden. Bemerkenswert ist, daß eine kurze Kette ein zu starres Gefüge bewirkt und daher im Interesse der elastischen Eigenschaften der Faser zweckmäßig durch längere Brückenglieder ersetzt wird.

Doch kommen wir nochmals zurück zu dem fibrillären Aufbau der Pflanzenfaser. Je nach der Art der Beanspruchung können die Eigenschaften der Faser variiert werden.

Tabelle 7. Abhängigkeit der Festigkeit und Dehnung vom Neigungswinkel der Fibrillen. (Nach *Reimers*.)

	Festigkeit in $\text{km/mm}^2$	Dehnung in %	Neigungswinkel der Fibrillen zur Faserachse
Raumie .....	105	5	12,5° r 5° r
Baumwolle .....	44	11	24° r
Kokosfaser .....	15	35	30—35°

Hieraus geht hervor, daß die Natur je nach der Art der Beanspruchung der gleichen chemischen Substanz eine andere Gestalt gibt. Als Beispiel hierfür diene eine Aufnahme des

<sup>23)</sup> Geiger, Patterson, Milton, Harris, J. Res. Nat. Bur. Standards, 27, 89 [1941].



Abb. 17. Querschnittsaufnahme des Wollgrases.

<sup>22)</sup> Zu beachten ist allerdings der andere Aufbau.

Querschnitts des bereits erwähnten Wollgrases, das durch mannigfache Versteifungen sowie durch die doppelten Riefen in der Mitte ausgezeichnet ist.

Hinzu kommt die Verwendung von Kittsubstanzen. So fand Rühlemann<sup>24)</sup>, daß durch das Herauslösen der Inkrusten von Zellstoff die Festigkeit steigt und die Dehnung der Faser sinkt.

Wir haben gesehen, daß die Natur je nach Bedarf Schuppenschichten, Umwicklung der Fibrillen mit dünnen Bändern, seilförmige Anordnung der Fibrillen, Einbau von Querbrücken oder Inkrusten zur Anpassung der Quellbarkeit

<sup>24)</sup> Dieser Befund wird durch kürzliche Arbeiten von Jayme sowie Klauütz bestätigt, der die maximale Festigkeit von Zellstoff in Beziehung setzt zum veränderten Polymerisationsgrad der nativen Cellulose, zu der Freiheit von Lignin und zu einem optimalen Gehalt an Hemicellulose.

und Naßfestigkeit benutzt. Goethe widmet in seiner Morphologie ein ganzes Kapitel der „Spiraltendenz der Vegetation“, die gemeinsam mit der Vertikaltendenz das Vollkommenste der Vegetation hervorbringe und schreibt über das soeben Erörterte:

„Die ganze Lebenstätigkeit verlangt eine Hülle, die gegen das äußere rohe Element, es sei Wasser oder Luft oder Licht, sie schütze, ihr zartes Wesen bewahre, damit sie das, was ihrem Inneren spezifisch obliegt, vollbringe. Diese Hülle mag nun als Rinde, Haut oder Schale erscheinen.

Alles was zum Leben hervortreten, was lebendig wirken soll, muß eingehüllt sein....

Je vollkommener das Geschöpf, desto unähnlicher werden die Teile einander.“ *Einige*, 18. Dezember 1942. [A. 6.] (Schluß folgt).

## Trennung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption III<sup>1,2)</sup>

Von Prof. Dr. P. HARTECK und KL. A. SUHR, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Die Zerlegung von Stoffgemischen mit Hilfe von Ad- und Desorption ist ein Verfahren, welches außerordentlich wirksam gestaltet werden kann. Die Trennung von Edelgasen und einer Reihe von Kohlenwasserstoffen nach dieser Methode ist zuerst von K. Peters<sup>3)</sup> angegeben worden. Wir hatten die Versuche seinerzeit in Angriff genommen, da wir es im Bereich des Möglichen hielten, auf diesem Wege die isotopische Zusammensetzung gewisser Elemente zu verschieben. Diese Hoffnung erschien zunächst nicht unbegründet, da Vorversuche von Peters gezeigt hatten, daß man bei tiefen Temperaturen mit Hilfe von Aktivkohle die Zusammensetzung einer Mischung von H<sub>2</sub>, HD und D<sub>2</sub> beträchtlich verschieben kann. Genane Versuche unsererseits zeigten, daß der Trennfaktor<sup>4)</sup> bei der Desorption eines H<sub>2</sub>-und-D<sub>2</sub>- bzw. eines H<sub>2</sub>-und-HD-Gemisches unter geeigneten Versuchsbedingungen über 30 sein kann. Merkwürdigerweise ist es bisher nicht gelungen, auf diesem Wege eine Verschiebung der isotopischen Zusammensetzung bei anderen Elementen zu erzielen, wiewohl z. B. beim Chlor oder Neon eine Verschiebung der Isotope um  $\frac{1}{1000}$  oder weniger mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode hätte nachgewiesen werden können. Der Lauf der Ereignisse hat es dann mit sich gebracht, daß wir Ad- und Desorption zur Trennung von Kohlenwasserstoffen benutzten. Wir konnten zeigen, daß Silicagel der Adsorptionskohle vorzuziehen ist, wenn verschiedenartige Kohlenwasserstoffe von etwa gleichem Siedepunkt getrennt werden sollen; Adsorptionskohle kann sich bisweilen bei der Trennung einer homologen Reihe als wirksamer erweisen. Die Befürchtung, daß die Desorption vielleicht nur bei tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen — etwa Äthan-Äthylen-Gemischen — mit Erfolg angewendet werden könnte, hat sich erfreulicherweise nicht als zu Recht bestehend erwiesen.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Trennung von Kohlenwasserstoffen im Siedepunktintervall von +60° bis +145° berichtet werden.

### Versuchs-Apparate und Versuche.

Die Versuchsanordnung zerfällt in eine Ad- bzw. Desorptionsanordnung (Abb. 1) und in einen Analysenteil (Abb. 2). Der Desorption muß zuerst eine Adsorption vorausgehen. Zu diesem Zwecke wird eine gewogene Menge des zu trennenden Gemisches, z. B. Benzol-Cyclohexan, in ein Kölbchen gefüllt und an Silicagel unter sauberen Verhältnissen bei etwa 0° adsorbiert; das Silicagel war bei etwa 320° einige Stunden im Hochvakuum ausgeheizt worden. Erfahrungsgemäß dürfen etwa 10 Gew.-% organischer Substanz am Silicagel adsorbiert werden. Nach erfolgter Adsorption läßt man das System etwa 1 h bei der Temperatur stehen, bei der die Desorption vorgenommen werden soll, damit die Moleküle Zeit haben, sich überwiegend an die Stellen zu bewegen, an denen sie am festesten gebunden werden. Es ist günstig, die Desorption bei einer Temperatur vorzunehmen, bei der die zuerst desorbierende Komponente einen Partialdruck von nur wenigen Hundertstel mm besitzt. Unter diesen Umständen desorbieren von 100 g Silicagel mit 10 g adsorbierter Substanz in 1 h rd. 0,2 g Substanz. Um die Desorptionsgeschwindigkeit einiger-

maßen konstant zu halten, muß nach Maßgabe der desorbierten Stoffmenge die Desorptionstemperatur erhöht werden. Im Falle Benzol-Cyclohexan kann die Hauptmenge im Temperaturintervall von 0–60° desorbiert werden. Um den Trennverlauf genau zu erfassen, wurden bisweilen 10 und mehr getrennte Fraktionen analysiert. Das Gewicht der einzelnen Fraktionen wurde bestimmt, um eine genaue graphische Wiedergabe der

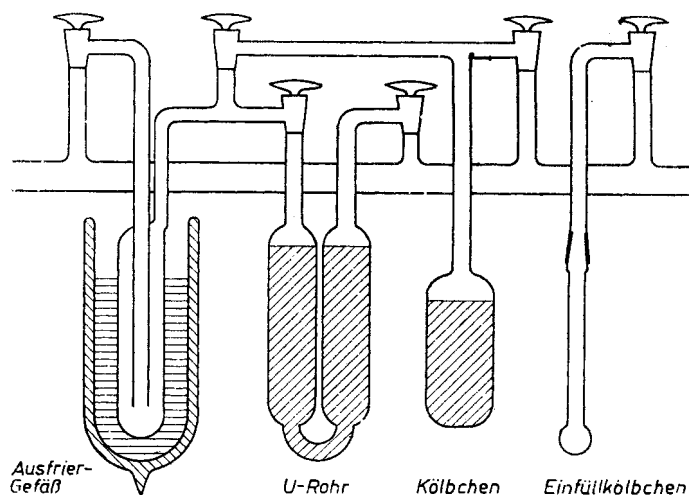


Abb. 1. Schema der Adsorptionsapparatur.

„Trennkurven“ zu ermöglichen. Die Analyse des Desorbates kann nach den verschiedensten Methoden durchgeführt werden. Der Arbeitsrichtung unseres Institutes entsprechend wurde für die Analyse der leichtflüchtigen Stoffe die Wärmeleitfähigkeitsmethode herangezogen (l. c.<sup>1)</sup>). Die Methode gestattet, den Reinheitsgrad bzw. die Zusammensetzung eines Gases auf Bruchteile von Promille und weniger anzugeben. Bei weniger flüchtigen Stoffen — deren Siedepunkt über Zimmertemperatur liegt — bestimmten wir den Reinheitsgrad und die Zusammensetzung binärer Gemische mit Hilfe des Sättigungsdruckes bei 0°. Es wurde in einem kleinen Kölbchen die Probe auf 0° gehalten, und der sich einstellende

Sättigungsdruck an einem verkürzten Quecksilber-Manometer (vgl. Abb. 2) von 2 cm Durchmesser mit einem Präzisions-Kathetometer<sup>5)</sup> abgelesen, mit welchem die Hundertstel mm sicher bestimmt und die

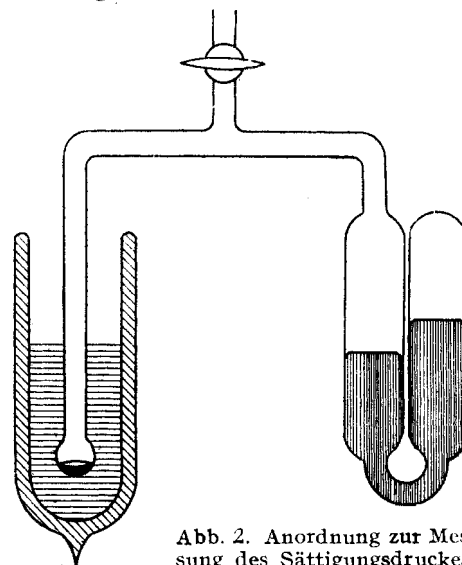


Abb. 2. Anordnung zur Messung des Sättigungsdruckes.

<sup>1)</sup> R. Edse u. P. Hardeck, I. Mitt. diese Ztschr. 52, 32 [1939].

<sup>2)</sup> II. Mitt. ebenda 53, 210 [1940].

<sup>3)</sup> Ebenda 50, 40 [1937], sowie Beiheft zur Ztschr. des VDOh Nr. 25 [1937].

<sup>4)</sup> Unter Separationsfaktor versteht man den Bruch der Verhältnisse der desorbierten und adsorbierten Gasphase,  $S = \frac{a/b}{a'/b'}$ , wobei a und b die beiden Komponenten in der desorbierten Gasphase und a' b' die in der adsorbierten bedeuten sollen.

<sup>5)</sup> Askania-Werke A.-G., Berlin-Friedenau, Präzisions-Kathetometer Astro 544.