

### 228. R. O. Herzog: Zur Erkenntnis der Cellulose-Faser.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 4. Mai 1925.)

Vor einiger Zeit ist an einer Anzahl von Cellulose-Reaktionen, die sich im Krystallkorn abspielen<sup>1)</sup> (Nitrierung, Denitrierung, Acetylierung, Mercerisation), gezeigt worden, daß die Lagerung der Krystallite gegeneinander nach der Reaktion von den äußeren Bedingungen abhängt. Auf eine Deutung dieser Abhängigkeit ist nicht eingegangen worden. Sie muß sich einerseits auf das Verständnis gründen, wie allgemein topochemische Reaktionen solcher Art sich vollziehen, und andererseits auf die Erkenntnis des Prinzips, nach dem sich das Krystallit-Gefüge aufbaut. Im Folgenden sollen Beiträge zu dem zweiten der genannten Probleme beigebracht werden. Das Ergebnis kann kurz dahin zusammengefaßt werden, daß die Auffassung der Cellulose-Faser als zweiphasiges System — bestehend aus einer amorphen Phase, in welche die Krystallite eingelagert sind — einen erheblichen Teil ihres Verhaltens verständlich macht.

#### Entstehung der Faser-Struktur.

Es hat sich zeigen lassen, daß den natürlichen faserigen Strukturen bei Mineralien wie auch im Organismus ein gemeinsames Bauprinzip zugrunde liegt: Sie bestehen aus Krystalliten, die derart angeordnet sind, daß eine bestimmte Krystall-Achse in der Faser-Achse oder in einem bestimmten geometrischen Verhältnis zu ihr liegt (Faser-Struktur), und zwar diejenige Krystall-Achse, in der die Wachstums-Geschwindigkeit des Krystalls am größten ist<sup>2)</sup>. Man hat deshalb die natürlichen Faser-Strukturen als Wachstums-Strukturen anzusehen, nicht etwa als sekundär aus quasi-isotropen Polykrystallen entstandene Deformations-Strukturen.

Es sei nun zunächst erörtert, in welcher Weise die „Faser-Struktur“ bei der Kunstfaser zustande kommt. F. Haber<sup>3)</sup> hat die Vorstellung entwickelt, daß beim Krystallisieren zwei Vorgänge mit verschiedener Geschwindigkeit, die Häufung und die Ordnung der Struktur-Elemente, konkurrieren. Ebenso hat man bei der Bildung des Kunstfadens an verschiedenen schnell verlaufende, miteinander verkoppelte Prozesse zu denken: an die Koagulation, worunter die Vereinigung und Verklebung der in der Spinnlösung vorhandenen Micellen zu verstehen ist, und an das Auskrystallisieren, die Umwandlung des Micells in den Krystalliten<sup>4)</sup>. Auf den koagulierenden, gallertigen, halbfesten Faden wird beim Spinnen Zug ausgeübt.

<sup>1)</sup> R. O. Herzog und G. Lundberg, B. 57, 329, 750 [1924]. Leider war uns die Arbeit von E. Möhring, Wiss. u. Ind. 2, 70 [1923], entgangen.

<sup>2)</sup> Im allgemeinen ist dies die Richtung der kürzesten Identitätsperiode des Gitters. Bei der Cellulose scheint eine Ausnahme vorzuliegen. H. Mark, Z. Kr. 61, 73 [1925].

<sup>3)</sup> B. 55, 1717 [1922].

<sup>4)</sup> Wir bezeichnen als Krystallit das Krystallkorn im Polykrystall, als Micell — in Übereinstimmung mit Freundlich — das in Flüssigkeit dispergierte (und „gequollene“) Teilchen sowohl der kolloiden Lösung wie des Gels. Für die Unterscheidung zwischen erstarrtem Gel und einem starren zweiphasigen System, dessen eine Phase aus Krystalliten besteht (die zweite aus amorpher Substanz), verfügt man zur Zeit nur über die Röntgen-Methode.

An anderer Stelle<sup>5)</sup> wurde bereits bemerkt, welcher Art die geringen, zur Orientierung der Krystallkeime nötigen Kräfte sind. Es wurde an die Beobachtungen von Frankenheim, Mauguin, an die Erörterungen F. Rinnes über „isotaxe“ Stoffe erinnert, auf die Studien H. Ambronn's über den Dichroismus gefärbter Gele und auf die Versuche Zochers an polierten Oberflächen hingewiesen. Die Restvalenzen auf der Krystalloberfläche, Ritze, Spannungen vermögen die Krystallkeime zu richten, und wir dürfen auch annehmen, daß die an den Fäden angelegte Spannung die Ursache der Krystallit-Orientierung ist<sup>6a)</sup>.

Die Verklebung muß langsam erfolgen, damit gerichtete Krystallisation, Faser-Struktur, eintritt. Dies ist beim Streck-Spinn-Verfahren der Fall, wie es bei der Gewinnung von Kupferseide angewandt wird. Man erhält umso schönere Orientierung (Röntgen-Diagramme), je länger die Verstreckung erfolgt ist. Dagegen zeigen Viscose-Fäden, bei deren Entstehung die Ionen-Reaktion, also ein sehr schnell verlaufender Vorgang, die Geschwindigkeit des Prozesses beherrscht, mit der die Verklebung verkoppelt ist, nur einen sehr schwachen Richtungs-Effekt<sup>6)</sup>. Wir sehen also die Faser-Struktur im Kunstfaden als Wachstums-Struktur an, verursacht durch Spannung, ermöglicht durch abgepaßte Geschwindigkeits-Verhältnisse der Einzelprozesse<sup>7)</sup>.

Will man das Zustandekommen der Krystallit-Anordnung beim Wachstum der natürlichen Faser deuten, so ist zunächst daran zu erinnern, daß sie erheblich komplizierter aufgebaut ist als die Kunstfaser. Der Bastfaser z. B. des Hanfes liegt ein Aufbau-Schema zugrunde<sup>8)</sup>:

Zelle → Primitiv-Faser → Krystallit,

indem der Breite nach immer je  $10^3$  Einheiten des kleineren Bausteins für den Aufbau des größeren verwendet werden<sup>9)</sup>. Bei manchen Fasern, wie Hanf und Ramie, liegen die Haupt-Achsen der Zellen und der Primitiv-Fasern sowie eine Krystall-Achse der Krystallite ziemlich genau in der Faser-Achse; es ist am einfachsten, zunächst solche Beispiele als Modelle für die Frage heranzuziehen: Welche Kräfte bewirken diese Orientierung der Krystallite?

Mikroskopische Untersuchungen lehren, daß primär isotrope Substanz vorhanden ist, in der erst die krystallisierte Substanz entsteht, sei es infolge besonderer Zufuhr der krystallisierenden Verbindung, sei es durch chemische Umwandlung einer am Orte vorhandenen Substanz<sup>10)</sup>. Wieder halten wir

<sup>5)</sup> R. O. Herzog und H. W. Gonell, Zsigmondy-Festschr., Erg.-Bd. der Kolloid-Zeitschr. **36**, 44 [1925].

<sup>6a)</sup> Zusatz bei der Korrektur: Nach Absendung des Manuskripts ist die Mitteilung von A. Frey (Naturw. **13**, 403 [1925]) erschienen, der die Ursache des Dichroismus in gerichteter Adsorption sieht. — F. Rinne (Ch. Z. **49**, 495 [1925]) bezeichnet die gerichtet an Krystalle angelagerten Bildungen als „parakrystallin“.

<sup>6)</sup> R. O. Herzog und H. W. Gonell, Kolloid-Zeitschr. **35**, 201 [1924].

<sup>7)</sup> Es ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Form der Micellen (Stäbchen oder Blättchen) bei ihrem Gleiten aneinander vorbei eine Rolle spielt.

<sup>8)</sup> Papier-Fabrikant **1925**, S. 121.

<sup>9)</sup> In der Längsdimension bestehen vermutlich größere Unterschiede bei den verschiedenen Pflanzenzellen. Die „Micellar-Reihe“ Nägelis (Krystallit-Kette) sehen wir nicht als selbständiges Glied des Aufbau-Schemas an.

<sup>10)</sup> s. W. Biedermann und H. Winterstein, Handb. d. vergleichend. Physiol., 3. Bd., 1. Hälfte, 1. Tl., S. 379 [1914].

die beim Wachstumsprozeß angelegte, auf die isotrope Einbettungs-Substanz wirkende Spannung für die maßgebende Ursache der Krystallit-Orientierung. Spannungsgröße, Anlieferungs- bzw. Umwandlungs-Geschwindigkeit der Cellulose bildenden Substanz, ihre Plastizität in der Gel-Form und die Geschwindigkeit des Umwandlungsprozesses Gel  $\rightarrow$  Krystall erscheinen als entscheidende Faktoren.

In gleicher Weise, durch die orientierende Wirkung des Zuges, der entweder vom Wachstum her in der Faser latent wirksam ist oder der an das Gebilde angelegt wird, erklären wir uns auch die l. c. als ideal bezeichneten pseudomorphen Cellulose-Umwandlungen.

#### Die Einbettungs-Substanz.

Aus den Röntgen-Bildern der Fasern ergibt sich die Anwesenheit nicht unerheblicher Mengen amorpher Stoffe — vielleicht auch amorpher Cellulose<sup>11)</sup> — neben den Krystallen. Man wird sie als die Einbettungs-Substanz ansehen. Diese ist also nicht nur der Träger bei der Entstehung der Krystallite und zwingt ihnen die Orientierung auf, sondern sie gewinnt noch an Bedeutung, wenn sie, wie es häufig der Fall zu sein scheint, mit fortschreitender organischer Entwicklung weitere Stoffe aufnimmt. Ist die Einbettungs-Substanz, die wohl auch in zahlreichen Rissen und Sprüngen bis zu molekularen Dimensionen herab, vielleicht auch im Gitter der Cellulose-Krystallite liegt, gealtert und damit zur Kitt-Substanz geworden, so ist sie für die Festigkeits- und Quellungs-Eigenschaften sowie für den Verlauf chemischer Umsetzungen in den Cellulose-Krystallit weitgehend bestimmend<sup>12)</sup>.

In der Kunstfaser werden die bei der Krystallisation des Cellulose-Korns sich ausscheidenden Cellulose-Begleiter zur Kitt-Substanz<sup>13)</sup>.

#### Verhältnis zwischen Cellulose-Krystallit und -Micell.

Scherrer<sup>14)</sup> hat eine Methode angegeben, um die mittlere Größe von Krystalliten durch Feststellung der Halbwerts-Breiten<sup>15)</sup> der Interferenz-

<sup>11)</sup> vergl. P. Klason, Sv. Papperstd. vom 15. Juli 1924.

<sup>12)</sup> Es ist zu erwägen, ob die in der jungen Pflanze neugebildeten Cellulose-Krystalle identisch mit denen sind, die man bisher untersucht hat. Dies war stets trockene, gealterte Cellulose. Wir halten es für wohl möglich, daß die primär in der Pflanze entstandenen Krystalle den aus gealterter Cellulose-Faser durch Quellung künstlich veränderten nahestehen. Versuche nach dieser Richtung, die wir uns auch weiterhin noch vorbehalten möchten, haben bisher allerdings kein positives Ergebnis gebracht. — Es sei hier die Bemerkung gestattet, daß bei manchen Protein-Fasern die Verhältnisse ähnlich zu liegen scheinen. — Die Bedeutung der „Kitt-Substanz“ habe ich in einem Vortrag vor dem Berliner Bezirksverein der Deutschen Zellstoff-Chemiker und -Ingenieure am 30. Mai 1924 etwa in dem in dieser Mitteilung angegebenen Rahmen erörtert.

<sup>13)</sup> Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, daß Cellulose-Krystallite miteinander verwachsen.

<sup>14)</sup> In Zsigmondy, Kolloid-Chemie, 3. Aufl. 1920; siehe auch N. Seljakow, C. 1925, I 1843.

<sup>15)</sup> d. i. die Breite des Interferenz-Flecks zwischen den Punkten, an denen die Schwärzungs-Intensität die Hälfte der Maximal-Schwärzung beträgt.

Schwärzungen zu bestimmen. Unter besonderer Berücksichtigung der Komplikationen, die bei Cellulose-Diagrammen vorliegen, hat W. Jancke<sup>16)</sup> aus einer größeren Anzahl photometrierter Röntgen-Aufnahmen von Bastfasern die Dimensionen der Krystallite in zwei Richtungen ermittelt, und zwar zu  $112 \cdot 10^{-8}$  ccm und  $66 \cdot 10^{-8}$  ccm. Aus dem Intensitätsverhältnis der Interferenzflecken untereinander kann geschlossen werden, daß der Wert in der 3. Achse nicht wesentlich abweicht. Diese Maße sind als Maximal-Längen zu betrachten.

Um eine Orientierung über die Micellen-Größe zu gewinnen, hat Frh. D. Krüger seit einiger Zeit Diffusionsversuche an Auflösungen von Cellulose und ihren Umwandlungsprodukten angestellt. Aus der röntgenspektrographischen Untersuchung durch vorsichtige Behandlung gewonnener Nitro- oder Acetyl-cellulose geht hervor, daß ein merklicher Unterschied in der Größe der Krystallite zwischen solcher Nitro- oder Acetyl-cellulose und der in der ursprünglichen Faser vorhandenen Cellulose-Krystallite nicht besteht.

Vergleicht man die oben mitgeteilten Werte für die Krystallit-Dimensionen mit dem Durchmesser der Micelle, wie er sich aus dem Diffusionskoeffizienten berechnet, so findet man in erster Annäherung, daß die Micell-Größe von der Größenordnung des Krystalliten ist.

Die Diffusionskoeffizienten einer ganzen Reihe von Cellulose-Arten verschiedener Herkunft, beziehungsweise ihrer Abkömmlinge, schwanken innerhalb relativ enger Grenzen (über die Versuchsergebnisse wird später berichtet werden). Wenn auch die Berechnung der Micell-Größe gewisse Unsicherheiten in sich birgt<sup>17)</sup>, besteht doch über die Größenordnung der Zahlen, insbesondere nach Vergleich mit anderen Stoffen, kein Zweifel.

So kann man sagen; was bei der Cellulose als Krystall zusammengefaßt ist, hält auch als Micell zusammen, wenn nicht ein gewaltsamer Eingriff stattfindet.

Damit ist zugleich ein weiteres Glied für das Verständnis der topochemischen Vorgänge gegeben: Die Erhaltung der Aggregatteilchen.

Es möge zunächst an einigen Beispielen gezeigt werden, daß diese Beziehung zwischen Cellulose-Krystallit und Micell im Einklang mit einer Reihe von Beobachtungen steht.

### 1. Mechanische Einwirkungen.

a) Durch Mahlen der Faser im „Holländer“ wird die Faser sehr leicht zerkleinert. Der Versuch wurde mit Hanf durchgeführt, der hierauf nitriert, dann in heißem Methyl-äthyl-keton gelöst wurde. Die Bestimmung der Teilchengröße geschah wieder durch Diffusion. Bei den angewandten Bedingungen war der Micell-Durchmesser bereits nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Mahldauer

<sup>16)</sup> Dissertat., Berlin 1925, daselbst die eingehende Diskussion.

<sup>17)</sup> L. W. Öholm, Medd. f. K. Vetenskapsak. Nobel-Institut 2, Nr. 23 [1912].

auf die Hälfte verringert worden<sup>18)</sup>; das Ergebnis ist im Hinblick auf die geringe Korngröße überraschend.

b) Läßt man nitrierte Cellulose im ungemahlene oder im gemahlene Zustande (bis 4 Stdn. Mahldauer) in kaltem Amylacetat quellen, so ist nach 7 Wochen<sup>19)</sup>  $\frac{2}{3}$ – $\frac{3}{4}$  des Gutes nicht in das übersteigende Lösungsmittel diffundiert. Die Masse verhält sich also wie ein zusammenhängendes Gel<sup>20)</sup>. Dasselbe ist der Fall, wenn man in kaltem Aceton quellen läßt.

Kocht man dagegen die Nitro-cellulose (aus Baumwolle hergestellt) mit Aceton, so wird sie wieder so weit dispergiert, daß das Gel wieder bis zum Einzel-Micell (von der Größenordnung des Baumwoll-Cellulose-Krystalliten) verteilt wird.

c) Läßt man eine Lösung von Viscose stehen, „reifen“, so verkleben und verhaken sich die Micellen untereinander unter Bildung eines tropfbar flüssigen Gels, das mit der Zeit steigende Verschiebungs-Elastizität und schließlich keine Diffusions-Fähigkeit mehr zeigt<sup>21)</sup>. Stellt man aus verschiedenen lange gereifter Viscose Filmstreifen her und regeneriert die Cellulose, so sind die aus junger (strukturloser) Viscose gewonnenen erheblich dehnbarer als die aus reifer mit Gel-Struktur<sup>22)</sup>. Wieder entscheidet die Vorgeschichte das mechanische Verhalten trotz chemischer Umwandlung, hier auf dem Wege vom Micell-Aggregat zum Krystallit-Gefüge<sup>23)</sup>.

## 2. Chemische Einwirkungen.

Es ist bekannt, daß die chemische Vorbehandlung der Cellulose auf verschiedene chemische Derivate gleichartige Wirkung besitzt: Nitro- und Acetyl-cellulose-Lösungen, Viscose, Auflösungen von Cellulose im Schweizerischen Reagens<sup>24)</sup> liefern Lösungen mit verminderter „Viscosität“.

Wir haben die für die Viscose-Gewinnung wichtige Frage der „Vorreife“, die Abhängigkeit des Lagerens der Verbindung [Cellulose + NaOH] von der Zeit, untersucht. Es ergab sich etwa nach 68-stdg. Lagerung eine Herabsetzung des Teilchen-Volumens auf ein Zehntel.

<sup>18)</sup> Über die Einwirkung des Rührens auf die Teilchengröße usw. vergl. H. Freundlich und Sanat-Kumar-Basu, Ph. Ch. **115**, 203 [1925].

<sup>19)</sup> Diese Zeit genügt, um 4 Stdn. lang im „Holländer“ gemahlene Nitro-cellulose, die in heißem Lösungsmittel gelöst worden ist, gleichmäßig in den 4 Diffusions-Schichten zu verteilen.

<sup>20)</sup> Der abdiffundierte Anteil scheint nicht „Nitro-cellulose“ zu sein.

<sup>21)</sup> Herzog und Gaebel, Kolloid-Zeitschr. **35**, 193 [1924].

<sup>22)</sup> Herzog und Selle, Kolloid-Zeitschr. **35**, 199 [1924].

<sup>23)</sup> An dieser Stelle wäre auch an die Abhängigkeit der Eigenschaften von Kunstfasern und plastischen Massen aus Cellulose und ihren Abkömmlingen vom Ausgangsmaterial zu erinnern. Höchstwahrscheinlich besitzt Cellulose aus Baumwolle größere Krystalle als die aus Holz-Zellstoff, und manche Eigenschaften der Kunstfaser werden sich wohl damit erklären. Aber es ist vorerst schwierig, von der Bedeutung der Cellulose-Begleitstoffe zu abstrahieren.

<sup>24)</sup> vergl. Berl, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoff-Wesen **2**, 391 [1907], **4**, 81 [1909], **5**, 82 [1910] u. a.

### Deformations-Vorgänge.

Die Untersuchung von Metall-Einkristallen hat gezeigt<sup>25)</sup>, daß bei den Metallen die Translation bei der bleibenden Dehnung die überwiegende Rolle spielt. Ihr Mechanismus besteht in der Abgleitung von Krystall-Teilen entlang bestimmter Ebenen und Richtungen, die nicht kräfte-mechanisch, sondern kristallographisch bestimmt sind. Mit fortschreitender Dehnung neigt sich die gleitende Fläche immer mehr, so daß also die plastische Krystall-Dehnung mit einer Drehung des Gitters in bezug auf die Längsrichtung des Krystalls verknüpft ist. Mit zunehmender Verformung nimmt die Gleitfähigkeit der gleitenden Fläche infolge „Verknüpfung“ der Gleitflächen dauernd ab, der Krystall verfestigt sich. Das Maß dieser inneren Verfestigung — zu der eine geometrische „Orientierungs-Verfestigung“ infolge der Gitter-Drehung treten kann — hängt von der Freiheit ab, mit der der Krystall seinen Drehungsmechanismus entfalten kann. Im Polykrystall sind die einzelnen Krystallite durch die Verwachsung mit den Nachbarn fast völlig behindert, und es tritt demnach starke elastische Verbiegung der Gleit-Schichten und damit ungleich größere Verfestigung als im Einkristall auf.

Bei der Deformation von Cellulose-Krystallit-Aggregaten läßt sich dagegen wahrscheinlich machen, daß die bei der Beanspruchung von Cellulose-Gebilden auftretenden Formänderungen in erster Linie nicht auf Verformung der Krystallite und die Verfestigung, wenigstens in der Hauptsache, nicht auf Veränderungen im Krystallit beruhen, sondern daß ein zweiphasiges System, bestehend aus Krystalliten und Interkrystallit-Substanz, vorliegt, das bei angelegter Spannung zu fließen beginnt. Hierbei werden sich Inhomogenitäten der Interkrystallit-Substanz ausgleichen, Krystallit-Aggregate, die aus der natürlichen Faser erhalten geblieben sind, und Krystallite zerfallen und letztere sich ordnen. Homogenisierung der Zwischensubstanz ruft Verfestigung hervor, in geringerem Maße die Orientierung der Krystallite, bei der wiederum die Form der Krystallite eine Rolle spielen dürfte; erst in zweiter Linie mögen Vorgänge in den Krystalliten zur Verfestigung beitragen.

Die im Nachstehenden mitgeteilten Versuche verdanke ich den HHrn. Dr. E. Schmid und Wolfmann. Einige Angaben sind auch der Dissertation von Frl. J. Karger (Berlin 1923) entnommen.

Dafür, daß die plastische Dehnung wesentlich vom Fließen der Interkrystallit-Substanz abhängt, spricht die starke Abhängigkeit des Dehnungsvorganges wie der Reißfestigkeit der Kunstfaser vom Wassergehalt<sup>26)</sup>. Je größer die Quellung, desto stärker das Fließen, das nicht davon abhängt, ob das Ausgangsmaterial eine Kunstfaser mit oder ohne Faser-Struktur ist. Ebenso ist wohl auch zu verstehen, daß Filmstreifen aus Viscose, die durch Dehnen im gequollenen Zustande verfestigt worden sind, eine Dehnbarkeit zeigen, die von der Reife unabhängig ist (vergl. oben), desgleichen daß mit der Verfestigung die Quellbarkeit — infolge verminderter Inhomogenitäten — abnimmt<sup>27)</sup>.

<sup>25)</sup> Literatur bei G. Masing und M. Polanyi, Erg. d. exakt. Naturwiss., 2. Bd., 177, Springer 1923.

<sup>26)</sup> Über die Aufnahme von Wasser durch die Cellulose-Krystalle s. Gonell und Mark (im Druck).

<sup>27)</sup> s. Herzog und Selle, l. c.

Ferner läßt sich die starke Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial leicht erklären. Kupfer-Seide aus Holz-Zellstoff, die also mehr Verunreinigungen enthält als aus Baumwolle hergestellte, zeigt im nassen Zustande eine erheblich größere Plastizität<sup>28)</sup>.

Durch das Fließen der gequollenen Einbettungsmasse läßt sich auch verstehen, warum die Bruchdehnung von Ramie mit dem Wassergehalt der Faser zunimmt<sup>29)</sup>.

Mit unserer Annahme stehen auch Versuche an Cellulose-Filmen im Einklange, die bei  $-185^{\circ}$  von Hrn. Dr. E. Schmid auf meine Bitte ausgeführt worden sind, wie die nachstehende Tabelle lehrt.

Beim Dehnen vollziehen sich Verlagerungen der Krystallite bzw. der Micellen, wie das Auftreten von Richtungseffekten im Röntgen-Diagramm, wenn quasi-isotrope Krystallit-Aggregate (Filmstreifen) gedehnt worden sind, lehrt. Aber die Effekte sind, etwa im Vergleich zu einem hartgezogenen Metalldraht, nur recht schwach, selbst wenn der Streifen im gequollenen Zustand um fast 50% gedehnt worden ist und seine Reißfestigkeit sich um 100% gesteigert hat.

| t = 18°           |         |                             | t = -185°         |         |
|-------------------|---------|-----------------------------|-------------------|---------|
| Zerreiβfestigkeit | Dehnung | Effektive Zerreiβfestigkeit | Zerreiβfestigkeit | Dehnung |
| 7.5 kg/qmm        | 8 %     | 8.0 kg/qmm                  | 12.2 kg/qmm       | 0       |
| 9.0 „             | 8 %     | 9.7 „                       | 13.0 „            | 0       |
| 10.5 „            | 10 %    | 11.6 „                      | 15.2 „            | 0       |
| 9.0 „             | 12.6 %  | 10.1 „                      | 16.1 „            | 0       |
| 9.7 „             | 25.3 %  | 12.1 „                      | 8.0 „             | 0       |
|                   |         |                             | 10.0 „            | 0       |

Die Dehnbarkeit geht bei der Abkühlung auf  $-185^{\circ}$  völlig verloren. Die auf den Querschnitt im Moment des Zerreiβens bezogene Festigkeit scheint eine leichte Steigerung bei der Abkühlung zu erfahren.

Hier ist auch der bereits mitgeteilte Versuch von H. Brandenburger<sup>30)</sup> aufzuführen. Nitrierte Kunstfaser wurde durch Belastung gedehnt und dann denitriert. Die regenerierte Cellulose-Faser ist gegenüber einer denitrierten, nicht gedehnten verfestigt und zeigt einen Richtungseffekt im Röntgen-Bild.

Filme (Cellophan) erhalten durch Druck keinen Orientierungs-Effekt, ebensowenig ließ sich durch Walzen „Walz-Struktur“ erzielen. Dies gelang auch nicht, als sehr dünne Filme aus Nitro-cellulose gewalzt und dann denitriert wurden. Hr. J. Czochralski war so liebenswürdig, Versuche in der Weise durchzuführen, daß einige Blätter des Materials, zwischen zwei Aluminiumblech-Streifen eingebettet, dem Walzversuch unterzogen wurden. Nach dem Auswalzen haben sich die Blechstreifen um  $\frac{1}{3}$  verlängert, während eine Verlängerung des Folienbandes nicht festgestellt werden konnte, sondern

<sup>28)</sup> Für die Überlassung der Proben sind wir der Kunstseide-Fabrik J. P. Bemberg, Barmen, zu großem Dank verpflichtet.

<sup>29)</sup> Das in bezug auf die Neigung der Dehnungskurve verschiedene Verhalten der Baumwolle erklärt sich wahrscheinlich aus der Verdrehung der Krystallite.

<sup>30)</sup> Herzog und Londberg, l. c., S. 330.

nur eine Trübung an den stark beanspruchten Stellen. Die Röntgen-Untersuchung der gewalzten Cellophan-Folie ergab einen sehr schwachen Richtungs-Effekt, ähnlich jenem, der bei den im Quellungs-Zustand gedehnten Filme auftritt.

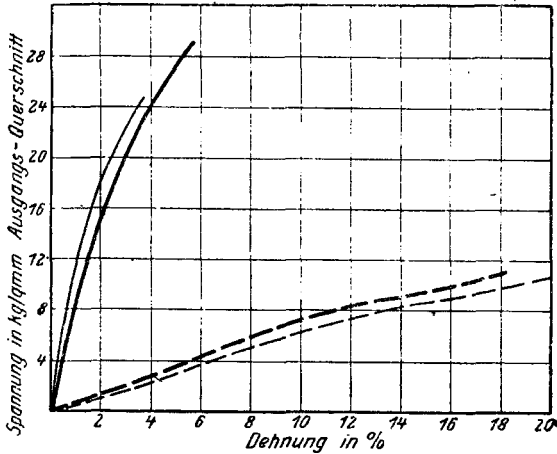


Fig. 1.

Dehnungs-Kurven von Kupfer-Seide aus Holz-Zellstoff (stark ausgezogen) und Baumwolle (schwach ausgezogen) bei verschiedenen Luftfechtigkeiten.

— bei 0% relativer Luftfeuchtigkeit,  
 - - - - - bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit.

Während in trockener Atmosphäre kein wesentlicher Unterschied zwischen den Dehnungs-Kurven der aus Holz-Zellstoff und Baumwolle hergestellten Kupfer-Seide besteht, verläuft in feuchter Atmosphäre die Dehnung der aus Holz-Zellstoff hergestellten Kupfer-Seide bei wesentlich geringeren Spannungen.

Daß die Verlagerung der Krystallite nicht die dominierende Rolle bei der Dehnung spielt, beweist der geringe Unterschied, den die Dehnungskurven zweier Kunstfasern aufweisen, von denen die eine nahezu völlige Unordnung der Krystallite aufweist (Viscose-Seide), während sich die andere aus gut orientierten Krystall-Körnern aufbaut (Kupfer-Seide). Sowohl die Kurven der trocknen Fasern sind unter sich sehr gleichartig, wie die der nassen untereinander. Allerdings ergibt sich die Bruchdehnung der Kupfer-Seide in trockenem Zustand stets kleiner als die der Viscose. Vielleicht deutet dieser Umstand doch auf eine Dehnung der Krystallite, die im Falle der regellosen Orientierung derselben größer sein könnte als bei teilweiser paralleler Lage.

Im Gegensatz dazu ist die Dehnungs-Kurve der Bast-Zellen von Ramie, in denen die Krystallite in der Faser-Achse geordnet sind, sowohl im nassen wie im trocknen Zustande von der der beiden Kunstfasern verschieden, was sich aus dem oben skizzierten komplizierten Aufbau-Schema des Naturgebildes leicht erkennen läßt.



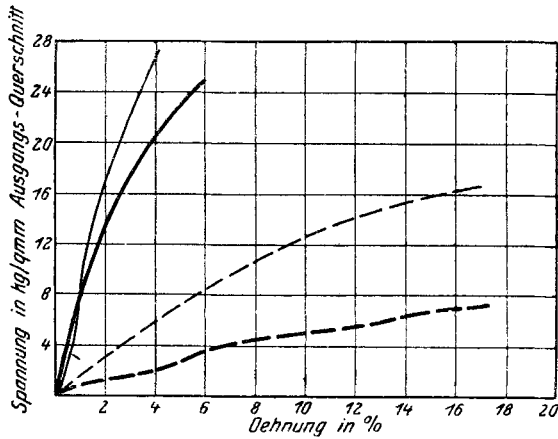


Fig. 2.

Dehnungs-Kurven von Viscose (schwach ausgezogen) und Kupfer-Seide (stark ausgezogen) bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten.

———— bei 0% relativer Luftfeuchtigkeit,  
 - - - - - bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Krystallit-Anordnung in der Faser (Faser-Struktur) als Wachstums-Struktur, entstanden unter dem Einfluß der Spannung, aufzufassen ist.
2. Es wird in einigen Fällen gezeigt, daß die topochemische Umwandlung unter Erhaltung der Cellulose-Masse im Krystallit bzw. Micell erfolgt.
3. Die Auffassung der Faser als zweiphasiges System, bestehend aus Krystallit und Interkrystallit-Substanz, gestattet die Deutung der beobachteten Deformations-Vorgänge.

### 229. Hans Pringsheim und Jesaja Leibowitz: Über $\alpha$ - und $\beta$ -Amylasen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XIII<sup>1</sup>.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. April 1925.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 18. Mai von Hrn. H. Pringsheim.)

Die von uns in der 12. Mitteilung<sup>1</sup>) dargelegten neuartigen Prinzipien der Konstitution der Stärke haben inzwischen zwei wünschenswerte Ergänzungen erfahren: einmal konnte Sjöberg<sup>2</sup>) zeigen, daß sich beim amylolytischen Grenzabbau aus der Stärke-Amylose das von uns<sup>3</sup>) auf andere Weise dargestellte Dihexosan gewinnen läßt, ganz analog unserer Darstellung des Trihexosans aus Amylopektin<sup>4</sup>); vor allem aber wurde von R. Kuhn<sup>5</sup>) auf Grund geistvoll angelegter reaktionskinetischer Beobachtungen ein un-

<sup>1</sup>) XII. Mitteilung: B. 57, 1581 [1924].      <sup>2</sup>) B. 57, 1251 [1924].

<sup>3</sup>) Pringsheim und Wolfsohn, B. 57, 887 [1924].

<sup>4</sup>) Pringsheim und Beiser, Bio. Z. 148, 336 [1924].

<sup>5</sup>) B. 57, 1965 [1924].