

**95. Kurt H. Meyer und H. Mark:  
Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose.**

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 13. Februar 1928.)

I. Einleitung.

Will man sich ein Bild von dem Aufbau des kristallisierten Anteiles der Cellulose machen, so muß man von denjenigen Tatsachen der Cellulose-Forschung ausgehen, welche am meisten gesichert erscheinen. Das sind folgende: 1. Cellulose läßt sich bis zu etwa 60% in Cellobiose aufspalten, und zwar unter Bedingungen, unter denen die Bildung von Cellobiose aus primär gebildeter Glucose nicht eintritt; Cellobiose muß also in der Cellulose präformiert sein. 2. Der Cellobiose kommt die von Haworth und seiner Schule bewiesene Konstitution zu<sup>1)</sup>. 3. Der kristalline Anteil der Cellulose hat einen Elementarkörper, dessen Kante in der Richtung der Faserachse 10,3 Å lang ist, während die anderen Kanten 7,9 bzw. 8,7 Å betragen. Der kleinstmögliche Elementarkörper enthält 4 Glucose-Reste<sup>2)</sup>.

Diese Ergebnisse haben sich bis jetzt nicht zu einem einheitlichen und klaren Bilde vom Bau der Cellulose vereinigen lassen. Will man hier weiterkommen, so muß man, wie es Bragg beim Naphthalin und Anthracen getan hat<sup>3)</sup>, sich bestimmte Vorstellungen vom Bau der Molekül-Bestandteile machen und deren Dimensionen mit den Dimensionen des Elementarkörpers vergleichen: Man probiert, auf welche Weise sich die Bausteine am besten in den gegebenen Elementarkörper hineinfügen lassen. Die Fig. 1a bzw. 1b der Tafel (S. 600/1) zeigt die Entfernungen, welche sich zwischen endständigen Sauerstoffatomen ergeben, wenn man 2 Glucose-Reste in Cellobiose-Bindung

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **129**, 89 [1926], **119**, 194 [1921].

<sup>2)</sup> R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. Physik **3**, 196 [1920]; P. Scherrer, Gött. Nachr. **1918**, S. 18; R. O. Herzog, W. Jancke, M. Polanyi, Ztschr. Physik **3**, 343 [1920]; Dieselben und K. Becker, Ztschr. Physik **5**, 61 [1921]; R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. angew. Chem. **34**, 385 [1921]; M. Polanyi, Naturwiss. **1921**, 288; R. O. Herzog, Colloid Sympos. Monograph **1926**, 33; H. Mark, B. **59**, 2982 [1926]. Genaue Vermessung der Periode auf der Faserachse; W. Jancke, Dissertat., Berlin 1925. Besonders ausführliche Diskussion der Diagramme. — Im teilweisen Gegensatz zu diesen Autoren bevorzugt O. L. Sponser (Amer. Bot. Journ. **9**, 471 [1922]; Journ. gen. Physiol. **5**, 757 [1923], **9**, 221, 677 [1925]; Science **62**, 547 [1926]; Colloid Sympos. Monograph **1926**, 174) eine andere Deutung der Röntgenogramme; wir schließen uns aber der Auffassung der erstgenannten Autoren an, da sie uns durch ein größeres und besseres experimentelles Material belegt zu sein scheint.

<sup>3)</sup> W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystal structure, London 1925, S. 233.

aneinander heftet. Die Entfernungen der Kohlenstoffatome untereinander mit  $1.50 \text{ \AA}$  sind den bekannten Entfernungen beim Diamant entnommen und dürften der Wirklichkeit sehr nahe kommen, da bekanntlich v. Weinberg<sup>4)</sup> und Fajans<sup>5)</sup> gezeigt haben, daß der Energiewert der C—C-Bindung im Diamant gleich ist dem Energiewert der C—C-Bindung in aliphatischen Verbindungen. Mit der Gleichheit des Energiewertes ist aber auch zweifellos

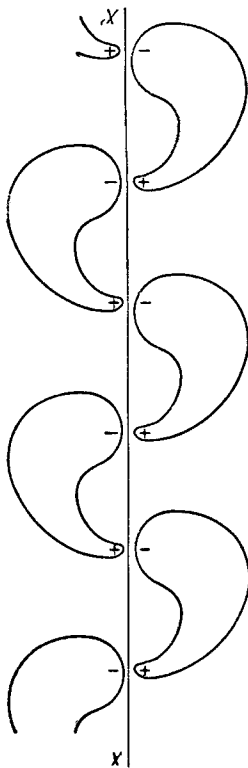


Fig 3.

Molekül-Verkettung durch digonale Schraubung nach K. Weissenberg.

eine Gleichheit der Entfernungen der Atome verbunden. Die Entfernung der Sauerstoffatome, die Länge der C—O-Bindung ist mit  $1.2 \text{ \AA}$  ein wenig größer als im Kohlendioxyd ( $1.10 \text{ \AA}$ )<sup>6)</sup> angenommen. Man erkennt aus der Figur 1a leicht, daß die beiden Sauerstoffatome  $10.3 \text{ \AA}$  von einander entfernt sein müssen. Dies ist aber genau die Länge der Kante in der Faserachse, so daß diese Feststellung zu dem Schluß führt, daß die Cellobiose-Reste in Richtung der Faserachse angeordnet sind. Nun werden durch den Röntgen-Befund Zusammenlegungen von mehr als 4 Glucose-Resten etwa zu Komplexen von 6, 8 und dergleichen unwahrscheinlich gemacht. Es bleibt dann keine andere Erklärung übrig, als daß die Cellobiose-Reste von Elementarkörper zu Elementarkörper in Richtung der Faserachse durch glucosidische Sauerstoff-Brücken miteinander verknüpft sind. Daraus ergibt sich, daß die einzelnen Glucose-Reste in Richtung der Faserachse in Form einer digonalen Schraubenachse angeordnet sein müssen, wie das Schema der Figur 1b zeigt<sup>7)</sup>. Vergleichen wir dieses Schema mit dem von K. Weissenberg<sup>8)</sup> angegebenem Schema der Molekül-Verkettung der organischen Verbindungen (l. c., Fig. 3; hier als Fig. 3 reproduziert), so sehen wir, daß es geometrisch genau das gleiche Schema ist, aber die einzelnen Bausteine sind miteinander durch chemische Bindungen, genauer gesagt durch glucosidische Sauerstoff-Brücken, verknüpft, und diese Verknüpfung geht in Richtung der Faserachse durch den ganzen Krystallit hindurch. (Ketten-Baustein nach Weissenberg.)

<sup>4)</sup> B. 52, 1501 [1919].

<sup>5)</sup> Ztschr. Physik 1, 101 [1920].

<sup>6)</sup> de Smedt und Keesom, Proc. Amst. 27, 839 [1924]; H. Mark und E. Pohland, Ztschr. Kryst. 64, 113 [1926].

<sup>7)</sup> Die Größe der Entfernung zwischen zwei C-Atomen ist mit  $1.5 \text{ \AA}$  sicherlich etwas zu niedrig angenommen, da nach Ehrenberg (Ztschr. Kryst. 63, 320 [1926]) die Abstände der C-Atome im Diamant  $1.53 \text{ \AA}$  betragen, und Mark und Pohland (Ztschr. Kryst. 64, 113 [1926]) bei Äthan einen C-C-Abstand von  $1.54 \text{ \AA}$  gefunden haben. Es muß somit der Cellobiose-Rest ca.  $0.2 \text{ \AA}$  länger und, um in die Länge  $10.3 \text{ \AA}$  hineinzu passen, etwas gewellt angenommen werden, was durchaus wahrscheinlich ist.

<sup>8)</sup> B. 59, 1535 [1926].

Unser Verfahren ähnelt im Prinzip dem kürzlich von Sponsler und Dore<sup>9)</sup> angewandten; es unterscheidet sich von ihm durch Berücksichtigung der chemischen Tatsachen, besonders der Cellobiose-Bildung, und durch andere röntgenographische Voraussetzungen. Daher ist das Ergebnis auch ganz verschieden.

Es muß hier eingeschaltet werden, daß es früher ein sehr verbreiteter Irrtum war, anzunehmen, daß man durch Feststellung der Größe eines Elementarkörpers etwas über die Art der Bindung zwischen den einzelnen Elementarkörpern aussagen kann. Das ist unrichtig; die Bausteine benachbarter Elementarkörper können sowohl durch Hauptvalenzen wie durch Nebervalenzen (van der Waalsche Kräfte) zueinander in Beziehung stehen. Wir haben im Diamant das Beispiel für einen Krystall, bei dem die einzelnen Elementarkörper zusammengehalten werden durch die zwischen den C-Atomen herrschenden Hauptvalenzen.

Es ergibt sich hieraus eine Auffassung vom Bau der Cellulose, die sich sowohl im rhombischen wie im monoklinen System durchführen läßt, und nicht nur, wie oben gezeigt, mit den Dimensionen der Faserperiode, sondern auch mit den Dimensionen der übrigen Achsen übereinstimmt und die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cellulose weitgehend erklärt.

Bis zu dieser Erkenntnis, die nunmehr auszubauen und an den Eigenschaften und Reaktionen der Cellulose zu prüfen war, hatte die Überlegung des einen von uns (K. H. Meyer) geführt. Unabhängig hiervon hatte der andere (H. Mark) genaue Vermessungen der Diagramme von nativer, mercerisierter, nitrierter und acetylierter Cellulose in Angriff genommen, die es ermöglichten, auf den Zusammenhang im Aufbau dieser Substanzen Rückschlüsse zu ziehen. Da beide Arbeiten sich auf das beste ergänzen, wollen wir unsere Ergebnisse gemeinsam mitteilen.

## II. Diskussion der in den verschiedenen Raumgruppen möglichen Anordnungen.

Die Auswertung monochromatischer Cellulose-Diagramme muß immer unter Zugrundelegung gewisser Voraussetzungen erfolgen, weil eine makroskopische Festlegung des Krystallsystems und der Krystallklasse nicht möglich ist. Viele auf diesem Gebiete unternommene Versuche<sup>10)</sup> haben schließlich zu dem Ergebnis geführt, daß man die Mehrzahl der im Faserdiagramm auftretenden Interferenzen durch eine rhombische quadratische Form mit den Achsen:

$$\begin{aligned} a &= 8.65 - 8.75 \\ b &= 10.25 - 10.35 \text{ (Faserachse)} \\ c &= 7.8 - 7.9 \end{aligned}$$

deuten kann. Man muß hierbei aber die experimentell sicherstehende Aufspaltung gewisser Punkte (z. B. das Getrenntsein von  $A_1$  und  $A_2$  in Fig. 7) ignorieren oder zusätzlich durch andere Annahmen (mechanische Deformation oder Anwesenheit einer zweiten krystallisierten Substanz, die von der ersten nur wenig verschieden ist) erklären. Einige dieser Aufspaltungen ergeben sich von selbst, wenn man eine schwach monokline quadratische Form zugrunde legt, deren b-Achse in der Faserrichtung liegt, und deren

<sup>9)</sup> O. L. Sponsler, Colloid Sympos. Monograph **1926**, 174; ref. in Chem. Rev. **4**, 371 [1927].

<sup>10)</sup> Die vollständigste Darstellung der bisherigen Ergebnisse findet sich bei R. O. Herzog, Svensk Pappers Tidnings **1927**, Nr. 8 und Journ. physical Chem. **30**, 457—469 [1926]; vergl. andererseits O. L. Sponsler, l. c., S. 593, Anm. 2.

monokliner Winkel nur einige Grade vom Rechten abweicht<sup>11)</sup>. Wenn somit auch nach unserer Ansicht die monokline Auffassung den Vorzug verdient, so wollen wir doch im Folgenden beide Systeme in die Diskussion einbeziehen.

Das monokline und rhombische Krystallsystem umfaßt die Klassen:

$$C_2, C_s, C_{2h}, C_{2v}, V \text{ und } V_h.$$

Das Vorhandensein „normaler“ optischer Aktivität schließt von ihnen  $C_s$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$  und  $V_h$  aus, so daß nur  $C_2$  und  $V$  übrig bleiben.

Für die folgenden Überlegungen wollen wir als Modell der Hexose einen Ring aus 5 Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom einführen, wie er in der Figur 2a schematisch dargestellt worden ist. Er bringt die chemische Tatsache der 1:5-Brückenbindung zum Ausdruck. Wir übernehmen ferner, wie einleitend erwähnt, von der chemischen Erfahrung die Behauptung, daß beim Zusammenschluß zweier Hexosen zur Cellobiose die Brücke von 1 der einen Hexose zu 4 der anderen geschlagen wird. Das in Figur 2a bzw. 2b dargestellte Modell der Hexose läßt sich für unsere Zwecke idealisieren als Scheibchen von der Symmetrie  $C_1$ , dem wir für die Raumerfüllungs-Überlegungen die ungefähren Dimensionen:

$$\text{Durchmesser etwa } 6 \text{ \AA}, \text{ Dicke etwa } 3 \text{ \AA}$$

zuerteilen können. Das Beugungsvermögen dieses Scheibchens ist räumlich etwa so verteilt, daß die Scheibchen-Ebene fast die gesamte streuende Materie ziemlich gleichmäßig verteilt enthält.

Die beim Aufbau der Struktur verwendeten Voraussetzungen sind also: 1. 1:5-Ringschluß im Hexose-Baustein, 2. 1:4-Bindung von Hexose zu Hexose, 3. die Identitätsperiode in der Faserrichtung soll zustande kommen durch Übereinanderlagerung zweier durch digonale Schraubung verbundener Hexose-Reste.

Unter diesen Voraussetzungen wollen wir nun alle in den Raumgruppen der Klassen  $C_2$  und  $V$  möglichen Anordnungen diskutieren, zunächst diejenigen ausscheiden, welche damit unverträglich sind, und dann unter den übrigbleibenden diejenigen auswählen, welche die Intensitäten der Röntgenogramme und die chemischen Eigenschaften der Cellulose am besten wiedergeben. Wir sind uns dabei wohl bewußt, daß es keine zahlenmäßig scharf zu bestimmenden Atomlagen sind, die in dieser Diskussion herauskommen, aber die erfolgreichen Arbeiten, in denen W. L. Bragg<sup>12)</sup> unter Zugrundelegung analoger Voraussetzungen die Struktur der Silicate aufgeklärt hat, lassen einen solchen Versuch auch hier aussichtsreich und berechtigt erscheinen.

### A. Die monoklinen Raumgruppen.

a) Raumgruppe  $C_1^1$ : Diese Raumgruppe enthält nur Drehachsen<sup>13)</sup>. Man kann in ihr zwei Cellobiose-Gruppen in allgemeinsten Lage anordnen, die durch eine digonale

<sup>11)</sup> vergl. weiter unten die Diskussion der Diagramme. Gewisse (sehr enge) Aufspaltungen auf manchen Schichtlinien können auch so gedeutet werden, daß neben der Periode von 10.3 Å noch eine viel größere (50—70 Å) vorhanden ist. Versuche zur Prüfung dieser Annahme sind noch nicht abgeschlossen.

<sup>12)</sup> W. L. Bragg, Reports of Volta Congress, Como 1927; Proceed. Roy. Soc. **114**, 450 [1927].

<sup>13)</sup> vergl. P. Niggli, Geom. Kryst. d. Diskontinuums S. 150.

Achse zu einer „Insel“<sup>14)</sup> zusammengefaßt werden. Es bildet dann der ganze Elementarkörper eine „Dynade“; die Krystallgitter-Kräfte würden hier nur durch die Translation symbolisiert sein. Das am C-Atom 4 der einen Hexose sitzende Sauerstoffatom müßte hier, weil die Insel in sich abgeschlossen sein muß, irgendwie mit dem C-Atom 1 der anderen Hexose (in jedem der beiden Cellobiose-Reste) verknüpft sein (vergl. Fig. 4), wodurch eine Abweichung von der Länge 10.3 Å verursacht werden würde. Man könnte auch je zwei strukturverschiedene Hexose-Reste in die allgemeine Punktlage lokalisieren, würde aber dann zwei Cellobiosen von der Symmetrie  $C_2$  erhalten, was unserer Voraussetzung 2) widerspricht. In dieser Raumgruppe läßt sich also keine mit unseren Voraussetzungen verträgliche Anordnung realisieren; wir scheiden sie aus unseren Betrachtungen aus.

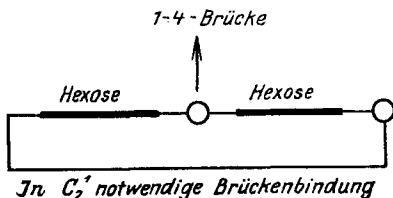


Fig. 4.

b) Raumgruppe  $C_2^2$ : Sie enthält an Stelle der Drehachsen polare diagonale Schraubenachsen. Bringt man hier den Schwerpunkt der einen Hexose ungefähr an die Stelle  $0\frac{1}{4}0$ , den der anderen — ganz unabhängigen — an die Stelle  $\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ , so erhält man zwei um die beiden Schraubenachsen  $00[010]\frac{1}{2}\frac{1}{2}[010]$  herumgewundene Cellobiose-Fäden, die miteinander durch kein Symmetrie-Element verknüpft sind. Die Freiheit, die noch in der speziellen Wahl der Lage der Scheibchen-Ebene zu den Achsen liegt, können und wollen wir dazu benutzen, um:

1. die Raumerfüllung im Elementarkörper dem Achsenverhältnis  $a:c = 1.1$  anzupassen, und
2. die wichtigsten Intensitäts-Effekte des Cellulose-Diagramms wiederzugeben.

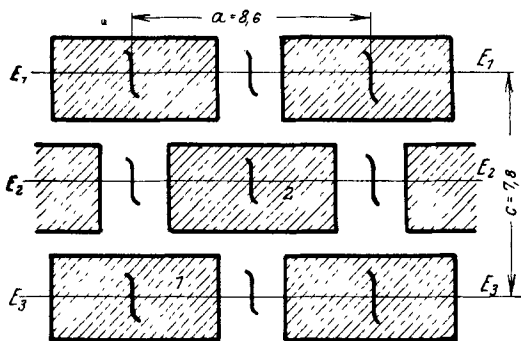


Fig. 5.

Die b-Achse steht senkrecht zur Zeichenebene.

ad 1): In der Figur 5 ist schematisch eine spezielle Lage der Scheibchen angedeutet, wobei  $\beta$  nahe an  $90^\circ$  gewählt worden ist. Man ersieht aus ihr, daß, wenn man beide Scheibchen parallel der a-Achse (genauer der Ebene  $[001]$ )

<sup>14)</sup> K. Weißenberg, Ztschr. Kryst. **62**, 13, 52 [1925]; B. **53**, 1526 [1926]; vergl. auch Tab. 67 im Band XIV des Handbuchs für physikal. Chemie.

legt, das Achsenverhältnis  $a:c$  von der Größenordnung  $1:1$  sich ungezwungen herstellen läßt.

ad 2): Die auffälligsten Intensitäts-Effekte im Röntgenogramm der nativen Cellulose sind:

a) (100) tritt in erster Ordnung gar nicht, in zweiter Ordnung nur sehr schwach auf<sup>15)</sup>.

b) (001) tritt in erster Ordnung gar nicht, in zweiter Ordnung sehr stark auf.

c) (010) tritt in erster Ordnung gar nicht, in zweiter Ordnung schwach und in vierter Ordnung sehr stark auf.

Betrachtet man die schematische Figur 5, so sieht man, daß die Stellung der Hexose-Reste im Elementarkörper zur Folge haben muß, daß (001) in erster Ordnung fehlt, in zweiter sehr stark auftritt, weil von den 24 C-Atomen des Elementarkörpers 20 in derselben — in der Projektion auf die Zeichenebene durch die Strecken E—E ange-deuteten — Ebene liegen, in welche auch noch vier C-Atome, nämlich die 1—4-Brücken in den Cellobiosen ebenfalls hineinfallen. Von den 44 im Elementarkörper überhaupt vorhandenen O- bzw. C-Atomen liegen also beinahe 30 ganz in den Ebenen  $E_1—E_1$ ,  $E_2—E_2$  und die übrigen auch noch relativ nahe daran. Man muß aus dieser Atomgrup-pierung für (001) Verschwinden in erster und sehr starkes Auftreten in der zweiten Reflexionsordnung erwarten. Für (100) hingegen würde folgen, daß sowohl die erste als auch die zweite Ordnung nur schwach auftreten darf, denn die Massenverteilung ent-lang der Linien E—E, d. h. die Belegung der zu (100) parallelen Ebenen im Elementar-körper ist eine relativ gleichmäßige. Beides entspricht durchaus den experimentell gefundenen Verhältnissen.

Man sieht daraus, daß der in Figur 5 schematisierte Spezialfall für die Orientierung der Hexose-Gruppen in  $C_2^2$  jedenfalls der Wirklichkeit nahe-kommen kann, um so mehr, als er verlangt, daß die vom c-Pinakoid her-rührende starke Reflexion (002) weiter außen zu liegen kommt, als der Punkt (200), was auch den tatsächlichen Verhältnissen durchaus entspricht (vergl. besonders das Diagramm Fig. 7)<sup>15)</sup>.

Um die bei den „schiefen“ Aufnahmen hervortretenden Intensitätsverhältnisse (010) übersehen zu können, greifen wir auf die Figur 1 b zurück, aus der die Anordnung der Hexose-Reste parallel der b-Achse hervorgeht. Zunächst folgt bereits aus der Raum-gruppe das Fehlen der ungeraden Ordnungen von (010). Man kann ferner aus der Figur entnehmen, daß entlang der b-Achse die Aufeinanderfolge besonders dicht belegter Netzebenen im Abstand von 2—2.5 Å statthat, daß also die zweite Ordnung gegenüber der vierten geschwächt erscheinen muß.

Von den in  $C_2^2$  unter Zugrundelegung des chemisch er-arbeiteten Hexose- und Cellobiose-Modells möglichen An-ordnungen entspricht also die in Figur 5 wiedergegebene sowohl in Hinsicht auf Raumerfüllung als auch in Hinsicht auf die wichtigsten Intensitätsverhältnisse gut der Erfahrung. Die b-Richtung ist hier eine polare Richtung, was im Hinblick auf das organisierte Wachstum in der Pflanze recht einleuch-tend erscheint. Figur 6 zeigt perspektivisch die Anordnung der Cellobiose-Fäden im Elementarkörper.

c) Raumgruppe  $C_3^3$ : Scheidet aus, weil sie mit dem gleichzeitigen Vorhandensein der Reflexe 101, 311, 321, 012 usw. in Widerspruch steht.

<sup>15)</sup> Es wird in der Literatur verschiedentlich angegeben, daß  $J_{002} : J_{200}$  etwa 3.5 : 1 beträgt. In Wirklichkeit ist aber  $J_{200}$  noch viel schwächer, vielleicht überhaupt nicht vor-handen, weil genau an die Stelle von (200) die  $\beta$ -Intensität von (002) zu liegen kommt. Filtert man die Strahlung, so findet man, daß (200) äußerst schwach ist.

## B. Die rhombischen Raumgruppen.

Von ihnen fallen  $V^5$ ,  $V^6$ ,  $V^7$ ,  $V^8$  und  $V^9$  von vornherein weg, weil sie mit dem experimentell durch die Punkte 101, 311, 321, 012 usw. festgestellten, einfach primitiven Elementarkörper unverträglich sind.

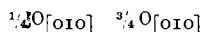
a) In  $V^1$  verläuft die Diskussion ähnlich wie in  $C_2^1$ . Es sind hier nur Drehachsen vorhanden, und das Verständnis der Identitätsperiode in der Faserrichtung als Länge zweier nach einer Schraubenachse zusammengehaltenen Hexose-Reste würde hier nicht möglich sein.

b) Raumgruppe  $V^2$ : Hier gibt es zwei Parallelscharen digonaler Drehachsen und eine Schar digonaler Schraubenachsen. Wir legen gemäß unserer Voraussetzung 3) die letztere Schar in die Faserrichtung und machen sie zur b-Achse, um dieselbe Bezeichnung wie im monoklinen System zu haben.

Um wiederum die geforderten Cellobiose-Fäden längs der b-Richtung zu erhalten, müssen wir eine Hexose auf eine der Schraubenachsen, also z. B. in den Punkt  $O \frac{1}{4}O$  legen. Das hätte aber hier zur Folge, daß alle vier Hexose-Reste des Elementarkörpers um dieselbe Schraubenachse herumgewunden sein müßten, was räumlich nicht zu erreichen ist.

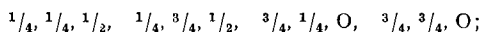
c) Raumgruppe  $V^3$ : Hier gibt es eine digonale Drehachsenschar und zwei digonale Schraubenscharen; eine derselben machen wir zur b-Achse.

Legen wir eine Hexose auf eine dieser Achsen, z. B. in den Punkt  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} O$ , so erhalten wir zwei um die beiden Schraubenachsen

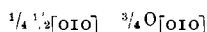


herumgewundene Cellobiose-Fäden, die ineinander durch die Drehachsenschar  $[001]$  übergeführt werden. Es verliert also hier die Faserrichtung ihren polaren Charakter.

d) Raumgruppe  $V^4$ : Hier gibt es drei aufeinander senkrechte Scharen digonaler Schraubenachsen; wir legen wieder die b-Achse parallel der Faserrichtung und stellen den hiermit parallelen Cellobiose-Faden dadurch her, daß wir den einen konstituierenden Hexose-Rest in die Koordinaten  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$  bringen. Es ergeben sich dann aus den Deckoperationen insgesamt die vier Lagen:



sie bedeuten zwei um die Schraubenachse:



gewundene Cellobiose-Fäden, die durch die beiden anderen (senkrechten) Schraubenscharen ineinander übergeführt werden. Die Verhältnisse stellen sich ähnlich wie in  $C_2^2$ , doch mit dem Unterschied, daß hier keine Polarität vorliegt, und daß beim Drehen des auf der Achse  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} [010]$  befindlichen Fadens im Sinne des Uhrzeigers, der gleichwertige, auf  $\frac{3}{4} O [010]$  liegende Faden entgegengesetzt gedreht wird. Der Grenzfall Fig. 5 ist wieder vorhanden und damit auch die Möglichkeit, das Achsenverhältnis und die Intensitäten in erster Näherung wiederzugeben.

Fassen wir das Ergebnis dieser geometrisch-krystallographischen Diskussion zusammen, so ergibt sich: Will man Cellobiose-Fäden, in denen die 1:4-Brückenbindung von Hexose zu Hexose längs einer der Faser parallelen Schraubenachse gleichmäßig durch den ganzen Krystall hindurchgeht, zu zweit im Elementarkörper anordnen, so geht dies in  $C_2^2$ ,  $V^2$ ,  $V^3$  und  $V^4$ .

In  $C_2^2$  sind die beiden Fäden ganz voneinander unabhängig;

„  $V^2$  sind sie um dieselbe Schraubenachse gewunden, was eine unwahrscheinliche Raumerfüllung ergibt;

„  $V^3$  werden sie durch senkrechte Drehachsen ineinander übergeführt;

„  $V^4$  werden sie durch senkrechte Schraubenachsen miteinander verknüpft; es ergeben sich Anordnungen ähnlich wie in  $C_2^2$ .

In  $C_2^2$ ,  $V^3$  und  $V^4$  läßt sich also im Einklang mit unseren Voraussetzungen eine Struktur aufbauen, die sowohl das Achsenverhältnis als auch die größten

Intensitäts-Effekte verständlich macht. Aus den schon mehrfach erwähnten Gründen möchten wir uns hier für  $C_2^2$  entscheiden.

Von einer wirklich brauchbaren Strukturformel muß man aber viel mehr verlangen: sie muß das Verhalten der Cellulose bei chemischer Einwirkung richtig wiedergeben. Wir wenden uns daher der Erörterung dieser Verhältnisse zu und beginnen mit der Mercerisierung.

### III. Vorgänge bei der Mercerisierung.

Bei der Mercerisierung der Cellulose hat man zwei Stufen zu unterscheiden: a) die Bildung einer Alkali-Cellulose, b) die nach dem Auswaschen des Alkalis eintretende Entstehung von „mercerisierter Cellulose“<sup>16)</sup>.

Da das Diagramm der mercerisierten Cellulose deutlicher und daher besser erforscht ist als das der Alkali-Cellulose, beginnen wir mit seiner Besprechung. Wir legen die von R. O. Herzog<sup>17)</sup> beschriebene Veränderung dieses Diagramms gegen das der nativen Cellulose zugrunde und ergänzen sie auf Grund eigener Aufnahmen zu der weiter unten angeführten Zusammenstellung.

Um bei den Vergleichs-Aufnahmen zwischen nativer und mercerisierter Cellulose vor den in die Abstandsmessung immer eingehenden Fehlern sicher zu sein, haben wir zwei Wege eingeschlagen. Es wurde:

1. ein dünnes, stark gespanntes Bündel nativer Ramie zweimal aufgenommen, und zwar so, daß während der beiden Aufnahmen nur die Platte, diese aber um einen ganz genau bekannten Betrag, verschoben wurde; dann wurden die Diagramme durchphotometriert und aus der Verschiedenheit der Entfernungen eines bestimmten Punktes auf beiden Platten der ursprüngliche Abstand berechnet. Ebenso wurde bei der mercerisierten Cellulose verfahren. Zur Kontrolle des Versuchs-Ergebnisses haben wir:

2. ein dünnes Bündel nativer Ramie, das rund um einen Kupferdraht herumgelegt war, aufgenommen, dann, ohne es zu berühren, mercerisiert und wieder photographiert. Man erhält dann auf den Platten die Debye-Scherrer-Kreise des Kupfers und kann aus ihnen auf genauen Abstand rückschließen. Die auf diese Weise erhaltenen Unterschiede in der Lage der wichtigsten Diagrammpunkte bei nativer und mercerisierter Cellulose enthält die Tabelle 1.

Tabelle 1.

Lage einiger Äquatorpunkte im nativen und mercerisierten Cellulose-Diagramm.

Bezeichnung des Punktes		sind nach Methode 1		sind nach Methode 2		Indizierung
nativ	mercerisiert	nativ	mercerisiert	nativ	mercerisiert	
A <sub>4</sub>	B <sub>4</sub>	0.195 <sub>0</sub>	0.192 <sub>0</sub>	0.194 <sub>7</sub>	0.192 <sub>1</sub>	002
A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	0.176 <sub>1</sub>	0.172 <sub>7</sub>	0.176 <sub>4</sub>	0.171 <sub>8</sub>	200
A <sub>2</sub>	—	0.142 <sub>3</sub>	—	0.142 <sub>7</sub>	—	10 $\bar{1}$
A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	0.133 <sub>0</sub>	0.124 <sub>3</sub>	0.133 <sub>2</sub>	0.124 <sub>8</sub>	101
—	B <sub>0</sub>	—	0.101 <sub>6</sub>	—	0.100 <sub>9</sub>	001, 100

<sup>16)</sup> Hiermit ist die nach Auswaschen entstehende — gelegentlich auch als Hydrocellulose bezeichnete — Substanz gemeint; gleichgiltig, ob unter Spannung oder ohne Spannung gearbeitet wird. Ganz befriedigende Bilder von Alkali-cellulose selbst konnten von uns bisher noch nicht erhalten werden. Die Schichtlinien selbst und besonders ihre gegenseitigen Abstände bleiben gut erhalten; hingegen sind die einzelnen Punkte längs der Schichtlinien verschmiert, ein Effekt, den auch Bilder, die uns Hr. Prof. Berl zeigte, aufweisen, und der wie die Beugung an einem „linearen“ Gitter aussieht.

<sup>17)</sup> Journ. physical Chem. **30**, 457 [1926].



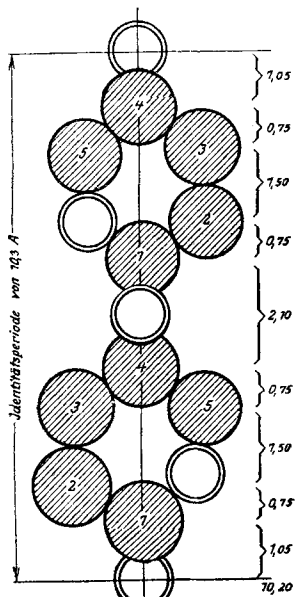


Fig. 1 a

Zwei Glukosereste in 1—4 glukosidischer Bindung zur Cellobiose vereinigt. Blick auf die Ebene der 1—5 Ringe. Die grossen schraffierten Kreise sind C-Atome; die kleineren doppelt ausgezogenen O-Atome; H-Atome sind weggelassen.

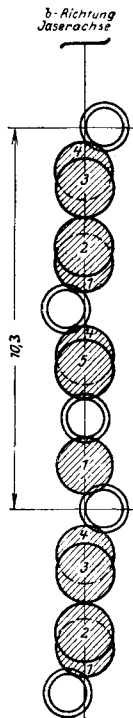


Fig. 1 b

Dieselbe Anordnung wie in 1 a aber von der Seite gesehen. Es sind hier, um das Bauprinzip zu erläutern, drei Glukosen übereinander gezeichnet.

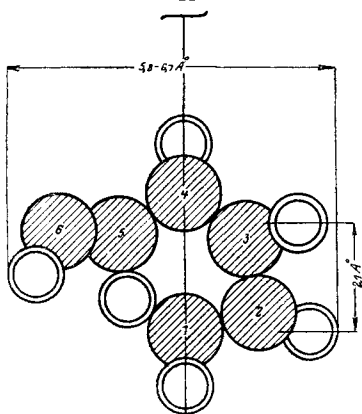


Fig. 2 a

Schematische Darstellung des Glukoserestes zur Beurteilung der Raumerfüllung. Der Doppelkreis beim Sauerstoff soll andeuten, dass hier der Durchmesser nicht so genau bekannt ist, wie beim Kohlenstoff.

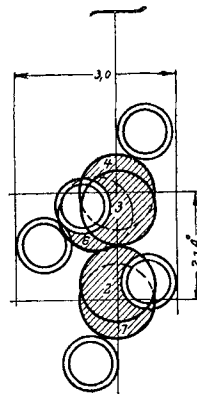


Fig. 2 b

Derselbe Glukoserest wie in Fig. 2 a von der Seite gesehen.

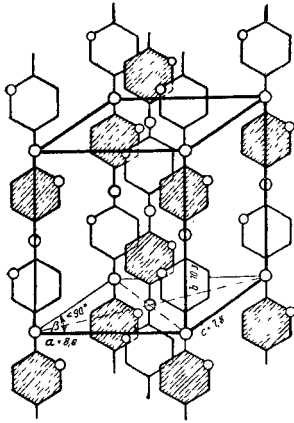


Fig. 6

Perspektivische Darstellung der Anordnung der Cellobiosefäden im Elementarkörper. Die schraffierten bzw nicht schraffierten Sechsecke (Hexosereste) gehen auseinander durch digonale Schraubung um die b-Achse hervor.

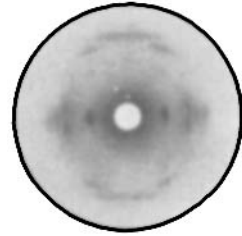


Fig. 9

Diagramm des Cellulosetrinitrats. Nitrierung erfolgte unter Spannung bis gegen 13,9%; Cu K-Strahlung

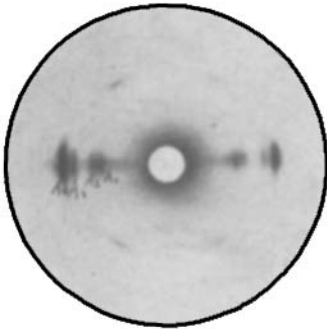


Fig. 7

Faserdiagramm der nativen Cellulose mit Cu K-Strahlung (Ramie)

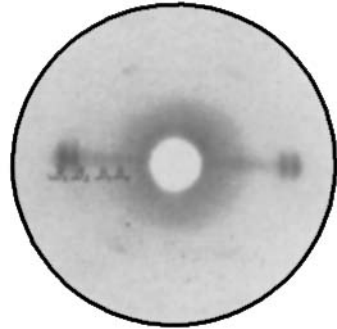


Fig. 8

Faserdiagramm einer unter Spannung mercurisierten und nachher wieder ausgewaschenen Ramie; Cu K-Strahlung.

Als Unterschiede fassen wir also zusammen:

1. Die Punkte des mercerisierten Diagramms lassen sich bei Annahme rhombischer bzw. schwach monokliner Symmetrie wiedergeben durch die Achsen:

$$a = 8.90 - 8.95,$$

$$b = 9.95 - 10.05,$$

$$c = 8.02 - 8.10,$$

d. h. es tritt in der Faserrichtung eine Kontraktion und quer hierzu in beiden Richtungen eine Dilatation des Gitters ein.

2. Es gehen folgende Intensitätsänderungen vor sich:

- a) Das Verhältnis  $J_{002} : J_{200}$ , das früher etwa 10 oder mehr betragen hat, steigt mit zunehmender Mercerisierung immer mehr zugunsten des schwächeren Punktes dadurch, daß (002) an Intensität abnimmt, (200) an Intensität zunimmt, bis sie ungefähr die gleiche Stärke erreicht haben.
- b) Die beiden Punkte  $A_1$  und  $A_2$  am Äquator, von denen man bei rhombischer Indizierung nur den einen (inneren) im Cellulose-Gitter unterbringen kann, nehmen an Intensität ab und sind schließlich bei sehr weitgehender Mercerisierung sehr schwach, ohne jedoch ganz zu verschwinden.
- c) An der Stelle  $B_0$ , wo im nativen Cellulose-Diagramm keine deutliche Intensität wahrzunehmen war<sup>18)</sup>, tritt bei zunehmender Mercerisierung ein Punkt mit wachsender Intensität in Erscheinung.
- d) Sämtliche Punkte der ersten und dritten Schichtlinien verlieren stark an Intensität. Um diese Verhältnisse deutlich zu illustrieren, sind als Figur 7 und 8 ein Diagramm von unmercerisierter und eines von mercerisierter Ramie einander gegenübergestellt.

Es erwächst nun die Aufgabe, an Hand der oben vorgeschlagenen Cellulose-Struktur diese experimentell gefundenen Veränderungen zu erklären.

Ehe das aber möglich ist, müssen einige Worte über die Bedeutung der Punkte gesagt werden, an welchen die Veränderungen vor sich gehen. Bezüglich (200) und (002) bestehen keinerlei Schwierigkeiten, hingegen läßt sich von den beiden Punkten  $A_1$  und  $A_2$  in die rhombische quadratische Form nur  $A_1$  und auch dieser nur mit erheblicher Ungenauigkeit einordnen. Der Punkt  $A_2$ , der intensiver ist, macht bei rhombischer Indizierung große Schwierigkeit und muß durch das Vorhandensein einer zweiten Substanz erklärt werden. Wählt man an Stelle der rhombischen eine monokline quadratische Form, deren Winkel etwa  $84-86^\circ$  beträgt, so kann man beide Punkte mit (101) bzw. ( $10\bar{1}$ ) indicieren, wenn man nicht allzu hohe Ansprüche an die Genauigkeit der Übereinstimmung stellt, was man auch bei mehreren anderen Punkten des Diagramms nicht tun darf. Der bei der Mercerisierung neu auftretende Punkt  $B_0$  fällt nahe an die erste Ordnung (100) bzw. (001). Berücksichtigt man die bei wenig abgelenkten Punkten in Betracht kommende Stäbchen-Korrektur, so läßt sich auch hier halbwegs befriedigende Übereinstimmung erreichen.

Man kann also in diesem Sinne die Vorgänge bei der Mercerisierung kurz so beschreiben: (002) nimmt an Intensität ab, (200) stark zu, (101) und ( $10\bar{1}$ ) nehmen an Intensität ab. (001) oder (100), der vorher ausgelöscht

<sup>18)</sup> Es sind auf sehr lang exponierten nativen Ramie-Diagrammen allerdings Anzeichen für das Vorhandensein zu finden, doch ließen sie sich niemals bis zum Auftreten eines gut vermeßbaren Punktes steigern.

war, tritt nunmehr auf. Um zu sehen, wie diese Veränderungen auf Grund unseres Modells zu erreichen sind, betrachten wir die Figur 5. Sie hat die Intensitätsverhältnisse des nativen Cellulose-Diagramms verständlich gemacht. Denken wir uns in ihr den Cellobiose-Faden 1 so gedreht (vergl. Fig. 10), daß die vorher zu (001) parallele Scheibchen-Ebene nunmehr etwa

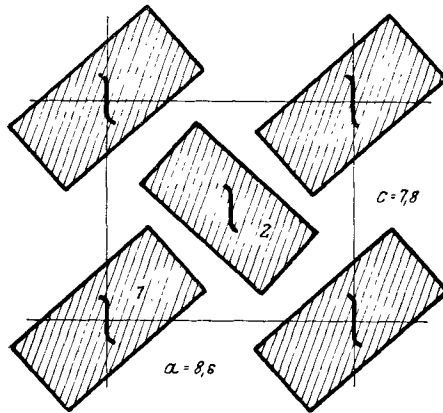


Fig. 10.

Die b-Achse steht senkrecht zur Zeichenebene.

parallel zu  $(10\bar{1})$  zu liegen kommt, dann muß, wenn wir die Raumgruppe  $V^4$  annehmen, der mit 2 bezeichnete Cellobiose-Faden im entgegengesetzten Sinne um denselben Betrag gedreht werden, und daher parallel  $(10\bar{1})$  zu liegen kommen. In  $C_2^2$  kann diese Bewegung auch stattfinden, ist aber mit der ersten nicht zwangsläufig gekoppelt wie in  $V^4$ , vielmehr können wir hier dem zweiten Cellobiose-Faden eine vom ersten unabhängige Drehung erteilen und ebenfalls erreichen, daß in einem Faden die Scheibchen-Ebenen parallel  $(10\bar{1})$ , im anderen Faden parallel  $(101)$  liegen. Für die Intensitäten des mercerisierten Röntgenogramms wird das zur Folge haben, daß die beiden Pinakoide, die früher ihrer Belegung nach sehr verschieden waren, jetzt beinahe oder ganz gleichberechtigt erscheinen. Sie werden also auch gleich stark auftreten müssen.

Senkrecht zur Richtung  $(101)$  bzw.  $(10\bar{1})$  liegen jetzt Ebenen, die abwechselungsweise von parallelen und senkrecht stehenden Scheibchen gebildet werden, was zur Folge hat, daß beide Ebenen  $(101)$  in erster Ordnung geschwächt erscheinen müssen. Wählt man die Raumgruppe  $C_2^2$ , so kann man auch das Auftreten von  $(100)$  verstehen, denn es besteht hier zwischen den beiden Cellobiose-Fäden 1 und 2 keinerlei Beziehung, d. h. man kann den Faden 2 um einen beliebigen Betrag drehen und hierdurch das Auftreten von  $(100)$  erklären. Man sieht auch ein, daß jetzt das Achsenverhältnis  $a:c$  dem Werte 1 sich nähern muß, weil die Raumbeanspruchung in diesen beiden Richtungen hier ähnlicher ist als bei der nativen Cellulose.

Man gewinnt also den Eindruck, als ob man die wichtigsten Erscheinungen bei der Mercerisierung wiedergeben könnte, wenn man sich in Figur 5 die Hexose so gegeneinander gedreht denkt, daß ihre Ebenen aufeinander etwa senkrecht stehen (Fig. 10). Da der Elementarkörper gleichzeitig in beiden

Richtungen etwas aufgeweitet wird, bedeutet die Mercerisierung ein leichtes Auseinanderdrängen der vorher miteinander nativ verketteten Cellobiose-Fäden, was die erhöhte Reaktivität der behandelten Präparate verständlich macht.

Nimmt man die wenigen Tatsachen über Alkali-cellulose-Diagramme hinzu, so kann man sagen, daß die Alkalien in das Gitter eindringen, es aufweiten und deformieren; hierbei tritt durch Einbiegen der Ketten eine Verkürzung der Identitätsperiode ein, die wohl mit für die Schrumpfung beim „Mercerisierungsvorgang“ verantwortlich zu machen ist. Daß Alkalien von  $\beta$ -Glucosiden festgehalten werden können, hat Michaelis<sup>19)</sup> durch Messung der Acidität solcher Glucoside gezeigt.

#### IV. Vorgänge bei der Veresterung.

Wenn man native Cellulose (evtl. nach geeignetem Aufschluß) genügend hoch (bis gegen 14%) nitriert, so erhält man ein neues, von dem ursprünglichen Cellulose-Diagramm durchaus verschiedenes Röntgen-Bild. Es stellt das Diagramm des Cellulose-trinitrats dar, das bisher rein noch nicht bekannt war und an anderer Stelle mitgeteilt wird<sup>20)</sup>. Einer persönlichen Mitteilung von Prof. Berl verdanken wir die Kenntnis, daß auch Dr. Andres in seinem Laboratorium dasselbe Diagramm erhalten hat. Man kann aus ihm erkennen (vergl. Fig. 9), daß die neugebildete Substanz wieder genau so orientiert ist wie die ursprüngliche Cellulose: Das Diagramm des Trinitrats ist ein einfaches Faser-Diagramm, dessen intensivste Punkte auch in der Schärfe nicht wesentlich denen des ursprünglichen Diagramms nachstehen. Dasselbe ist auch beim Gitter des Triacetates der Fall, dessen Faserperiode 10.3 Å beträgt. Denitriert (desacetyliert) man die Faser vorsichtig unter Spannung in nicht zu stark alkalischer Lösung, so wird das Diagramm einer mehr oder weniger mercerisierten Cellulose regeneriert.

Dem stöchiometrisch zu formulierenden Mono- bzw. Dinitrat der Cellulose entspricht keine stabile Gitter-Anordnung. Es verlieren vielmehr mit wachsendem Stickstoff-Gehalt die Cellulose-Interferenzen langsam an Intensität und Schärfe, und es treten, während sie noch zu beobachten sind, bereits die Interferenzen des Trinitrat-Diagramms auf, so daß man Mischdiagramme beider Körper erhalten kann: Bei geeignetem Nitrieren kann man Cellulose-trinitrat neben nativer Cellulose bei Stickstoff-Gehalten von 7–12% erreichen. Man kann aber bei dem gleichen Stickstoff-Gehalt auch so nitrieren, daß man kein definiertes Diagramm erhält. Der Unterschied ist der: Im ersteren Falle (bei langsamer, vorsichtiger Nitrierung unter Spannung) werden manche dem Angriff der Nitriersäure von vornherein besonders ausgesetzte Krystallite ganz durchnitriert während andere, deren Lage oder Aufschlußzustand eine große Widerstandsfähigkeit gegen die Säure zur Folge haben, überhaupt noch nicht merklich nitriert werden. Der makroskopische Stickstoff-Gehalt ist hier ein Mittelwert, von dem im mikroskopischen sehr erhebliche Schwankungen (nämlich

<sup>19)</sup> B. 46, 3688 [1913].

<sup>20)</sup> vergl. v. Naray-Szabo und Susich, Ztschr. physikal. Chem. (im Druck) [1928]; frühere Angaben über das Röntgenogramm der Nitro-cellulose finden sich bei R. O. Herzog und S. v. Naray-Szabo, Ztschr. physikal. Chem., Cohen-Festband, S. 616 [1927].

bis zu 13% bzw. bis zu 0%) vorkommen: das Produkt ist in Bezug auf den Nitrierungsgrad mikroskopisch sehr inhomogen.

Im anderen Falle, wo durch vorherigen Aufschluß eine weitgehende Gleichberechtigung der einzelnen Krystallite in Bezug auf den äußeren Angriff erreicht worden ist, tritt die Salpetersäure in das Cellulose-Gitter ein und bewirkt an einem Teil der Hydroxylgruppen Veresterung. Da jedoch ein anderer Teil der Hydroxylgruppen noch unverestert bleibt und auch die Veresterung in den einzelnen Hexosen nicht an den gleichen Stellen stattfindet, entsteht kein stabiler, für die Ausbildung eines wohl geordneten Krystallgitters geeigneter Zustand. In diesem Falle bleibt also der makroskopisch bestimmte Stickstoffwert auch für die einzelnen Krystalliten gültig, das Produkt ist mikroskopisch homogen, gibt aber nicht zu einer wohldefinierten, krystallisierten Phase Anlaß.

Verseift man ein Produkt von der an zweiter Stelle genannten Art, in dem also lauter in sich gleiche, nur bis zu einem bestimmten Grad durchnitrierte Krystallite vorliegen, so wird mit abnehmendem Stickstoff-Gehalt das Cellulose-Diagramm immer deutlicher und erscheint schließlich, abgesehen von einer meist nicht vermeidbaren, schwachen Verbreiterung der Interferenzen (wahrscheinlich z. T. Krystallit-Verkleinerung<sup>21)</sup>), unverändert (bzw. mäßig mercerisiert) wieder. Verseift man eine Substanz, welche ein Mischdiagramm geliefert hat, so verschwinden die Trinitrat-Interferenzen augenblicklich, und man erhält das von den überhaupt nicht annitrierten Krystalliten herrührende restliche scharfe Cellulose-Diagramm, obwohl das Präparat noch Stickstoff enthalten kann. Beim weitergehenden Verseifen nehmen dann die Cellulose-Interferenzen an Intensität in dem Maße zu, in dem auch aus den übrigen, teilweise acylierten Krystalliten die Säure wieder abgespalten wird.

Wir haben hier das typische Beispiel einer topochemischen Reaktion<sup>22)</sup> vor uns, bei welcher eine krystallisierte Phase zunächst die mit ihr reagierende flüssige Phase unter Erhaltung der Form in sich aufnimmt, dann je nach der vorhandenen Konzentration bis zur Bildung einer neuen stabilen Anordnung durchreagiert; letztere läßt durchaus noch in ihrer Struktur das ehemalige Gerüst des festen Reaktions-Teilnehmers erkennen (Erhaltung der Faserstruktur bei der Nitrierung). Beim Wiederentfernen des flüssigen Reaktions-Partners stellt sich der ursprüngliche, in der neugebildeten Phase noch nicht ganz verlorengangene Zusammenhang wieder her. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Acetylierung; doch soll hier, wo es nur auf den typischen Verlauf dieser Vorgänge ankommt, von einer näheren Darstellung abgesehen werden.

Überblickt man diese Vorgänge im Hinblick auf das vorgeschlagene Strukturmodell der nativen Cellulose, so sieht man, daß sich in den um die Schraubenachsen herumgewundenen Cellobiose-Fäden Strukturelemente ergeben, die, durch den ganzen Krystalliten sich hindurchziehend, eine Gewähr für ein gewisses Erhaltenbleiben der Struktur in der Faserachse bieten.

Es scheint uns, daß man den Vorgang der Veresterung der Cellulose am besten verstehen kann, wenn man annimmt, daß die Säure in die Zwischenräume zwischen den Cellobiose-Fäden eindringt, das Gitter in der a- und c-Richtung aufweitet und verbiegt und daher die Interferenzen langsam

<sup>21)</sup> vergl. die Arbeiten von Berl über Nitrierung, Ztschr. angew. Chem. 41, 130 [1928].

zum Verschwinden bringt. Wenn ein Krystallit genügend Salpetersäure in sich aufgenommen hat, um ein vollständiges Durchnitrieren zu ermöglichen, stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand ein, der aber durch das Beisammenbleiben der Cellobiose-Fäden eine bestimmte Orientierung in der Faserrichtung beibehält. Daß dies der Fall ist, geht auch daraus hervor, daß die neue Periode auf der b-Achse in enger Beziehung zur ursprünglichen steht. Würde die Struktur vollkommen zerstört werden, so könnte man wohl einen solchen Zusammenhang nicht mehr erwarten. Daß andererseits bei der Nitrierung und Acetylierung ein Auseinanderdrängen der Cellobiose-Fäden erfolgt, geht daraus hervor, daß in beiden Diagrammen intensive Interferenzpunkte wesentlich näher am Durchstoßpunkt liegen als im Cellulose-Diagramm.

Wenn bei der Denitrierung die Hydroxylgruppen wieder regeneriert werden, bedarf es nur eines geringen Aneinanderschlusses der Cellobiose-Fäden, um wieder das Cellulose-Gitter (in seiner mercerisierten Form) auftreten zu lassen. Dabei kann es wohl vorkommen, daß die Orientierung jetzt nicht mehr so vollkommen ist wie früher, und wir halten es mit R. O. Herzog<sup>22)</sup> für möglich, daß ein Teil der bei den regenerierten Cellulose-Diagrammen beobachteten Unregelmäßigkeiten (Aufspaltungen oder Verbreiterungen von Linien) auf diese nicht ganz ideale Ordnung in den Krystalliten zurückzuführen ist.

#### V. Die heutigen Ansichten über den Bau der Cellulose.

Der Gedanke, daß in der Cellulose lange Ketten miteinander glykosidisch verbundener Hexose-Reste vorliegen, ist schon mehrfach, wenn auch nie völlig bestimmt, ausgesprochen worden. Am nächsten steht Freudenberg<sup>23)</sup> unserer Auffassung. Er betont bei Auswertung seiner Versuche über die Bildung von Cellobiose, „daß sie zwar keinen Beweis für kontinuierliche Cellobiose-Ketten bilden, aber dieser Annahme sicher nicht widersprechen“. In einer demnächst erscheinenden Abhandlung wird er, wie er uns mitgeteilt hat, sich noch schärfer zu dem Prinzip der durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Cellobiose-Ketten bekennen, ohne allerdings vom chemischen Standpunkt aus eine weitere Verknüpfung, die auch die 1,5-Brücke der einzelnen Glucose-Reste beansprucht, auszuschließen. Vor einigen Jahren hat ferner R. O. Herzog<sup>24)</sup> Ketten von glykosidisch verbundenen Hexosen als ein mit der Röntgen-Analyse verträgliches Strukturmodell zur Diskussion gestellt. Sponsler und Dore<sup>25)</sup> schlagen Ketten von Glucose-Resten vor, die abwechselnd in 1,1- und 4,4-Bindung miteinander verknüpft sind, ein Resultat, das aber mit den Ergebnissen der chemischen Spaltung in Widerspruch steht. Endlich hat Staudinger<sup>26)</sup> von seinen schönen Untersuchungen über Poly-oxymethylene auf die Cellulose rückschließend, von langen Ketten gesprochen, ohne über die Art der Verknüpfung und über ihre Dimensionen genauere Aussagen zu machen, und diese Fäden mit dem „Molekül der Cellulose“ identifiziert.

<sup>22)</sup> vergl. R. O. Herzog, l. c.

<sup>23)</sup> K. Freudenberg, B. **54**, 767 [1921], sowie eine demnächst erscheinende Abhandlung in Liebigs Annalen. — Anm. bei d. Korrektur: Inzwischen erschienen: A. **460**, 295 [1928].

<sup>24)</sup> R. O. Herzog, Ztschr. angew. Chem. **34**, 385 [1921]; auch M. Polanyi, Naturwiss. **1921**, 288. <sup>25)</sup> Colloid Sympos. Monograph **1926**, l. c.

<sup>26)</sup> H. Staudinger, B. **59**, 3019 [1926]; Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927].

Wir möchten uns jedoch hier gegen die Anwendung des klassischen Molekül-Begriffes auf diese durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Fäden wenden, die bei Staudinger besonders in dem Satz (l. c., S. 447) deutlich wird: „Jedes einzelne Molekül stellt einen durch starke chemische Kräfte zusammengehaltenen, festen und ziemlich langen Faden dar.“

Wir halten diese Übertragung eines bereits bestehenden, scharf umgrenzten Begriffes auf solche Ketten für nicht zweckmäßig. Der Begriff des Moleküls geht zurück auf die im Gaszustand bzw. in der Lösung kinetisch bzw. osmotisch wirksamen Teilchen, welche untereinander durch keine merklichen Kräfte mehr verknüpft sind. In unserem Falle ist aber in den „Lösungen“ der Cellulose nicht ein einzelner Faden von Glucose-Resten, sondern ein ganzes Aggregat von solchen — ein Teilchen — osmotisch wirksam. Würde man aber dennoch in sämtlichen osmotisch wirksamen Teilchen die von Staudinger als Moleküle bezeichneten Ketten isolieren, so bekäme man Fäden von ganz verschiedenem „Molekulargewicht“, wie dies auch bei den Poly-oxymethylenen durchaus der Fall ist. Ein solches mittleres Molekulargewicht widerspricht aber dem klassischen Molekül-Begriff, der geprägt wurde für eine große Zahl untereinander exakt gleicher Teilchen. Man wird auch in einem Gemisch von Paraffinen, wie es das Petroleum darstellt, nicht von einem Petroleum-Molekül sprechen wollen, sondern das Wort „Molekül“ erst anwenden, wenn man mit allen möglichen chemischen oder physikalischen Mitteln eine völlige Entmischung der einzelnen Paraffin-Arten erreicht hat. Wir werden daher in den folgenden Ausführungen das Wort „Molekül“ für die Cellobiose-Fäden vermeiden und uns auf eine möglichst genaue Definition unserer Vorstellung vom Wesen der Bindung der Glucose-Reste untereinander zu einer Hexose-Kette, sowie dieser Ketten untereinander beschränken.

Im Gegensatz zu dem eben geschilderten Standpunkt der „Makromoleküle“, bevorzugt eine Gruppe von Forschern eine andere Darstellung des Sachverhalts. Es sollen in der Cellulose kleine Struktur-Einheiten vorhanden sein, die durch Assoziationskräfte zu großen Aggregaten vereinigt werden. Als solche „Struktur-Einheiten“ wurden Ringe von drei oder mehreren Glucose-Resten, die anhydrioch miteinander verknüpft sind, vorgeschlagen. Zu nennen sind hier insbesondere die Vorschläge von Tollens<sup>27)</sup>, von Irvine<sup>28)</sup>, Bertrand<sup>29)</sup>, Hibbert<sup>29a)</sup>, Pringsheim<sup>30)</sup> und Karrer<sup>31)</sup>. Alle diese Vorschläge lassen sich aber mit der röntgenographisch festgestellten Symmetrie nicht vereinigen. Ein Vorschlag, der auf Grund der röntgenographischen Tatsachen schon vor längerer Zeit von Polanyi<sup>32)</sup> gemacht wurde und auch damals von chemischer Seite wohl begründet war, ist durch die neueren Ergebnisse der Zucker-Chemie überholt

<sup>27)</sup> B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, III. Aufl., 1914, S. 564.

<sup>28)</sup> J. C. Irvine und E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **73**, 518 [1923].

<sup>29)</sup> G. Bertrand und S. Benoist, Bull. Soc. chim. France [4] 1451 [1923].

<sup>29a)</sup> Ind. Eng. Chem. **13**, 256 [1921].

<sup>30)</sup> H. Pringsheim, A. **448**, 163 [1926].

<sup>31)</sup> P. Karrer, Helv. chim. Acta **9**, 893 [1926].

<sup>32)</sup> M. Polanyi, Naturwiss., l. c. Diese Auffassung wird besonders durch die Auffindung der Cellotriose durch Bertrand unwahrscheinlich gemacht.



worden. Endlich wird von Heß<sup>33)</sup> die Ansicht vertreten, daß die Struktur-Einheit der Cellulose ein Anhydrid der Glucose selbst sei und der Zusammenhalt durch besonders geartete Assoziationskräfte zustande käme. Wir müssen es uns versagen, an dieser Stelle im einzelnen auf die Arbeiten von Heß einzugehen, zumal Heß<sup>34)</sup> selbst jetzt diesen Teil seiner früheren Schlußfolgerungen in Zweifel zu ziehen und zu einer Revision derselben zu kommen scheint.

## VI. Allgemeines über Gitter aus Hauptvalenz-Ketten und Hauptvalenz-Netzen.

Um den bei der Cellulose und ähnlichen Substanzen (Kautschuk, Seiden-Fibroin, Chitin, Kollagen) vorliegenden Sachverhalt zweckmäßig zu beschreiben, möchten wir vorschlagen, Ausdrücke, wie „Struktur-Molekül“, „Individualbereich“ usw. zu vermeiden und nur Bezeichnungen zu gebrauchen, die sich auf experimentell direkt feststellbare Größen beziehen.

1. Die Teilchengröße, die man in der Lösung oder genauer in der Dispersion der Cellulose bzw. ihrer verschiedenen Derivate, durch die Messung der Viscosität, der Diffusion und ähnlicher kinetischer Größen bestimmen kann (Micellengröße). Sie steht, soweit die bisherige Erfahrung reicht<sup>35)</sup>, in naher Übereinstimmung mit der Krystallitgröße, die sich aus der Breite der Röntgen-Interferenzen abschätzen läßt.

2. Die Größe des krystallographischen Elementarkörpers, der bei genügend weitgehender Röntgen-Analyse genau, sonst nur innerhalb bestimmter Grenzen angegeben werden kann und dem wir bei den hochpolymeren Substanzen nur geometrische Bedeutung zumessen. Aus der Größe und Symmetrie dieses Elementarkörpers lassen sich wichtige Schlüsse über den Innenaufbau der Krystallite ziehen.

3. Das Wort „Molekül“ wenden wir nur auf solche Abbauprodukte an, die, wie die Cellotriase, Cellobiose und Glucose, in reiner Form isoliert und eindeutig charakterisiert werden konnten.

Um die Verhältnisse richtig zu beschreiben, erscheint es uns wesentlich, die besondere Art der Bindung, die die einzelnen Hexosen miteinander verknüpft, dadurch zu kennzeichnen, daß man die durch Hauptvalenzen miteinander verknüpften Glucosen als eine Hauptvalenz-Kette bezeichnet<sup>36)</sup>. Wir würden also sagen: Die Micelle der Cellulose besteht aus einander parallel liegenden Hauptvalenz-Ketten von Glucosen. Die Verknüpfung in der Kette ist durch 1,4-glykosidische Sauerstoff-Brücken gegeben. Die Ketten schließen sich durch Parallellagerung zu einem Krystalliten (Micelle) zusammen. Dieser Aneinanderschluß wird aber durch andere Kräfte bewirkt als der Zusammenhalt der Ketten in sich, nämlich durch solche, die die Größenordnung chemischer Nebenvalenzen besitzen und für die wir den Namen Micellarkräfte vorschlagen möchten. Sie haben dieselbe Natur wie die van der Waalsschen Kräfte und die Krystallgitter-Kräfte gewöhnlicher Molekül-Gitter.

<sup>33)</sup> K. Heß, A. **435**, 1 [1924].

<sup>34)</sup> Micheel und Heß, B. **60**, 1898 [1927].

<sup>35)</sup> vergl. R. O. Herzog, Journ. physical Chem. **30**, 457 [1926].

<sup>36)</sup> Die von Staudinger in den Poly-oxymethylenen gefundenen Ketten sind eine ganz analoge Erscheinung; das Gleiche liegt unserer Meinung nach auch beim Kautschuk und Seiden-Fibroin vor.

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich Unterschiede zwischen Haupt- und Nebenvalenzen im allgemeinen genügend scharf ausprägen, um diese Klassifizierung zu rechtfertigen. Wir wissen: Einer Hauptvalenz C—C entspricht eine Entfernung der beiden C-Atome von etwa 1,5 Å und ein Energie-Inhalt von etwa 72000 Cal<sup>37)</sup>, während Nebenvalenzen (van der Waalsschen Attraktionskräfte), welche die Kohlenstoff-Ketten untereinander in Fettsäuren, oder die Oxymethylen-Ketten untereinander in den Polyoxymethylenen zusammenhalten, durch Entfernungen von 3 bis 5 Å und einen Energie-Inhalt von etwa 1000—3000 Cal<sup>38)</sup> charakterisiert sind.

Den eindimensionalen Hauptvalenz-Ketten schließen sich die zweidimensionalen Hauptvalenz-Netze an; sie können sich zu Krystalliten aufeinanderschichten. Beispiele sind: Graphit und Graphitsäure, Calciumsilicid und Siloxen. Ein Beispiel für ein Gitter, in dem die Hauptvalenzen in allen drei Dimensionen den Krystall durchziehen, ist der Diamant.

Diese drei Gitter-Arten sind prinzipiell verschieden von den Molekül-Gittern der anderen organischen Verbindungen, die aus „Mikrobausteinen“ (Weißenberg) bestehen. Während diese sich einfach aus gelösten Molekülen durch Aneinanderlagerung vermöge der Assoziationskräfte aufbauen können, müssen zum Zustandekommen einer Hauptvalenz-Kette oder eines Hauptvalenz-Netzes aus ihren Einzelteilen chemische Bindungen neu geschlossen werden. Von einer gewöhnlichen „Krystallisation“ aus Lösung kann bei ihnen nicht die Rede sein.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen organischen Krystallen vermögen Krystallite, die aus Hauptvalenz-Ketten oder -Netzen bestehen, unter Erhaltung der Ketten und Netze durchzureagieren (Ketten-Permutioide und Netz-Permutioide<sup>38a)</sup>); die Glucose-Ketten der Cellulose bleiben bei der Veresterung usw. bestehen, ebenso wie die Kohlenstoffnetze des Graphits bei der Überführung in Graphitsäure erhalten bleiben oder die ganz analog gebauten Siliciumnetze des Calciumsilicids bei der Verwandlung in Siloxen. Die meisten dieser Krystallite können sich ferner unter Erhaltung der Hauptvalenz-Ketten und unter weitgehender Erhaltung der Struktur mit Lösungsmitteln imbibieren, „quellen“ und in „Lösung“ gehen. In manchen Fällen vermögen sie Stoffe nach dem Henryschen Gesetz aufzulösen<sup>38b)</sup>, sich also ähnlich wie amorphe Flüssigkeiten zu verhalten, ohne daß das Gefüge ganz zerstört wird.

## VII. Über Zusammenhalt, Größe und Form der Cellulose-Teilchen.

Auf die zur Faserrichtung parallelen Hauptvalenz-Ketten ist die große Festigkeit der Struktur gegen äußere Eingriffe zurückzuführen. Ein Blick auf unser Modell läßt erkennen, daß in der Natur auf dem einzig möglichen Wege mit dem einmal gegebenen Baustein, der Glucose, die Struktur der langgestreckten Faser erreicht wird: Nur die Verkettung der Ringe an den gegenüberliegenden Stellen, also in 1,4-Bindung, ermöglicht diesen Aufbau.

<sup>37)</sup> vergl. z. B. H. G. Grimm, Handb. d. Physik, Bd. XXIV, S. 536, Tab. 33.

<sup>38)</sup> Man erhält Zahlen von dieser Größe aus Abschätzungen, wobei man vom van der Waalsschen a bzw. von Verdampfungs- oder Sublimations-Wärmen ausgeht; vergl. etwa A. Eucken, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **16**, 345 [1914].

<sup>38a)</sup> Der Ausdruck „Permutioide“ stammt von H. Freundlich; vergl. besonders die Arbeiten von Kautsky, Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 81 [1925].

<sup>38b)</sup> K. H. Meyer, Naturwiss. **15**, 129 [1927]; Mellinands Textilber. 1925/1926.

Zu erklären ist nun noch der außerordentlich feste Zusammenhalt der Krystallite in den Richtungen senkrecht zur Faserachse, ein Zusammenhalt, der soweit geht, daß die Cellulose, die ja durch ihre vielen Hydroxylgruppen außerordentlich wasser-löslich sein sollte, diese Eigenschaft vollständig eingebüßt hat. Es müssen also die Micellarkräfte außerordentlich stark sein. Nun wissen wir einerseits, daß gerade die Hydroxylgruppen aufeinander eine starke Anziehung ausüben, die sich z. B. an der hohen Verdampfungswärme des Wassers und der Alkohole zeigt. Andererseits wissen wir, daß bei homologen Verbindungen sich die Assoziationskräfte summieren. So steigen z. B. in Kohlenwasserstoffen der Siedepunkt und die molekulare Verdampfungswärme gesetzmäßig bei jeder neu hinzutretenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe<sup>39)</sup>. Berücksichtigt man nun, daß hier Ketten von 20 Glucose-Resten und mehr vorliegen, so ergibt sich ohne weiteres, daß diese Ketten aufeinander eine sehr starke Anziehung ausüben müssen: es verhält sich die Cellulose zur Glucose ähnlich wie das Hexakontan zum Äthan.

Verstehen wir somit die Unlöslichkeit der Cellulose in Wasser, so erklärt sich auch andererseits die relativ größere Löslichkeit der Ester und Äther in den verschiedensten Lösungsmitteln. Wenn auch die Ketten etwa gleich lang sind, so fehlt hier doch die spezifisch hohe Anziehungskraft der Hydroxylgruppen, die durch Nitro- bzw. Acetyl-oxy-gruppen ersetzt sind. Hier können sich leichter Moleküle der Lösungsmittel einschleichen, die das ganze Gitter zum Aufquellen bringen und so Lösung verursachen.

Über die Größe der Krystallite geben zwei Befunde Aufschluß: der Diffusionskoeffizient und die Breite der Röntgen-Interferenzen. Aus beiden läßt sich folgern, daß immer je 1500—2000 Glucosen zu einem Teilchen vereinigt sind. Über die Form läßt sich keine genaue Angabe machen; man weiß aber, daß die Teilchen durch Zug leicht orientierbar sind, also länglich sein müssen (Streckspinnen), was auch durch die Breite der dia- bzw. paratropen Reflexe im Faserdiagramm bestätigt wird. Der gesamten Erfahrung wird man am besten gerecht, wenn man annimmt, daß Ketten von 30—50 Glucosen vorliegen, und daß immer je 40—60 solcher Ketten ein Teilchen bilden.

### VIII. Der Abbau der Cellulose.

Wie oben gezeigt worden ist, wirken Alkalien auf Cellulose dadurch ein, daß sie in das Gitter eindringen, ohne die Bindung in Richtung der Faserachse zu zerstören. Dies stimmt völlig zu unserer Kenntnis von dem chemischen Verhalten der Glykoside, die bekanntlich gegen Alkalien sehr widerstandsfähig sind. Ganz anders verläuft die Einwirkung von Säuren, die Glykoside verseifend spalten. Diese Spaltung durch Säuren tritt auch bei der Cellulose leicht ein; es ist ja bekannt, daß man den Zusammenhalt der ganzen Faser durch Salzsäure, Flußsäure und dergl. aufheben kann. Bei jeder Säure-Behandlung ist ein hydrolytischer Abbau unvermeidlich: Beim sauren Aufschluß, bei der Chlor-Bleiche, der Nitrierung<sup>40)</sup> usw.

In ähnlicher Weise wie anorganische Säuren, nämlich glykosidisch hydrolysierend, wirken auch konz. Lösungen gewisser Salze, so z. B. Chlorzink und Rhodancalcium,

<sup>39)</sup> Einen Ausdruck für diese Tatsache bildet auch die Traubesche Regel, aus der hervorgeht, daß die Attraktion zwischen Kohlenwasserstoff-Ketten pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe etwa 700 cal. beträgt.

<sup>40)</sup> vergl. die schönen Versuche von E. Berl, Ztschr. angew. Chem. **41**, 130 [1928].  
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LXI.

sowie andere, namentlich von Weimarn<sup>41)</sup> untersuchte Stoffe. Meerwein<sup>42)</sup> hat in einer ausführlichen Arbeit gezeigt, daß diese Verbindungen sich in konz. Lösung wie Säuren, „Ansolvosäuren“, verhalten.

Es ist nun klar, daß mit der Zerschlagung der Ketten, die in der Faserachse liegen, auch gleichzeitig eine Lockerung in den anderen Richtungen eintreten muß, denn, wie oben gezeigt, ist die Festigkeit in diesen Richtungen bestimmt durch die Länge der Ketten in der Faserachse.

Darnach ist zu erwarten, daß man durch allmählichen Abbau stufenweise zu Produkten kommt, die eine ganze Stufenleiter zwischen Cellulose und Glucose bilden. Im oberen Teil sind es Produkte, die durch Micellarkräfte sehr stark assoziiert sind, dann folgen weniger stark assoziierte, z. B. alkalilösliche Produkte, die in ihrem Assoziationsgrad etwa den Seifenlösungen entsprechen dürften, bis schließlich kaum assoziierte Polysaccharide, endlich Cellotriose, Cellobiose und Glucose entstehen.

Daß man die gleiche Stufenleiter auch beim Acetylieren und Methylieren erreichen kann, wenn man Säuren nicht peinlichst ausschließt, ist ebenfalls verständlich, und es ist unserer Meinung nach ein Gemisch acetylierter Abbauprodukte, das Heß bei seinen Molekulargewichts-Bestimmungen in der Hand gehabt hat. Seine krystallisierten Acetate, wie auch die krystallisierten Methyl-cellulosen sind nach unserer Meinung aus dieser Reihe herausgegriffene Produkte. Auch das „Acetyl-cellosan“ Pringsheims<sup>43)</sup> gehört hierher.

Die Resultate des Abbaus widerlegen schlagend die Auffassung von Sponsler und Dore<sup>44)</sup>, nach der die Glucose-Reste abwechselnd durch Äther-Brücken (4.4-Bindung) und durch Doppelacetal-Bindung (1.1-Bindung) ketten-artig verbunden sein sollen. Das Ergebnis des sauren Abbaus müßte dann, da die Äther-Bindung sehr resistent ist, ein Di-glucose-4.4-äther sein, nicht aber die Cellobiose, und die Entstehung von Cellotriose wäre vollends unerklärlich.

### IX. Die Quellung und Lösung der Cellulose.

In alkalischen, wie auch in sauren Medien kann Cellulose zur Quellung und dann zur Lösung gebracht werden. Die beiden Vorgänge sind aber wesentlich voneinander verschieden, wie schon eine Untersuchung des einen von uns gemeinsam mit Katz<sup>45)</sup> gezeigt hat. Die Resultate, die sich damals schwer deuten ließen, sind die folgenden: Quellung in alkalischen Medien führt stets zu einer Verwaschung des Röntgen-Diagrammes der Cellulose; die nach dem Auswaschen zurückbleibende Cellulose zeigt das typische „mercerisierte“ Diagramm. Quellung in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorzink dagegen verändert das Röntgen-Diagramm überhaupt nicht. Diese Vorgänge möchten wir folgendermaßen erklären: Bei Einwirkung alkalischer Medien (auch von Kupferoxyd-Ammoniak) dringt das hydratisierte Alkali zwischen die Hauptvalenz-Ketten ein, wobei das Gittergerüst um mehrere Prozent erweitert, aber nicht gesprengt wird; namentlich werden die Hauptvalenz-Ketten nicht beschädigt, sondern durch Wellung nur etwas kontrahiert. In Übereinstimmung hiermit mercerisiert das kleine, leicht diffundierende LiOH wesentlich schneller als NaOH, während z. B.

<sup>41)</sup> vergl. etwa Kolloid-Ztschr. **36**, 388 [1925], **40**, 120 [1926], **41**, 43, 178 [1927].

<sup>42)</sup> Schriften d. Königsberg. Gelehrt. Ges. **3**, Heft 5.

<sup>43)</sup> A. **448**, 163 [1926].

<sup>44)</sup> l. c.

<sup>45)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **115**, 385 [1925].

CsOH so gut wie gar nicht mercerisiert. Prinzipiell ähnlich verläuft, wie hier gleich eingeschaltet werden soll, der Vorgang der Quellung und Lösung bei Nitro-cellulose und Acetyl-cellulose: im gequollenen bzw. gelösten Zustand zeigen diese Substanzen kein Röntgen-Diagramm, weil die Ordnung der Hauptvalenz-Ketten in der Micelle durch das eingedrungene Lösungsmittel zerstört wird. Desolvatisiert man aber, so kehrt das Röntgen-Diagramm wieder zurück, woraus hervorgeht, daß der Zusammenhang der Teilchen niemals ganz verloren gegangen war.

Prinzipiell anders verläuft die Einwirkung von quellenden und lösenden Säuren und Salzen. Diese dringen zunächst in Zwischensubstanzen zwischen den Krystalliten ein und zerstören dieselben. Dann tritt besonders quer zur Faserachse Einfressen und hydrolytische Zerschlagung der Krystallite selbst ein, deren Oberfläche nun an den Hydroxylgruppen die Säure als „Oxonium“-Salze anlagert, also sich stark positiv aufladet. Sowie eine bestimmte Kleinheit erreicht ist, kann die Ladung das Teilchen in die Lösung hinwegtragen und schwebend erhalten. Wir erklären so die von Katz und Mark gefundene Tatsache, daß Säuren das Röntgenogramm der nativen Cellulose nicht verändern. Um einen Vergleich zu gebrauchen: Es verhält sich die in Alkalien zu der in Säuren „gelöste“ Cellulose wie ein lyophiles zu einem lyophoben Sol.

Bei Cellulose-estern und -äthern ist ihre Löslichkeit ebenfalls stark abhängig vom Grade des Säure-Abbaues. So erklärt es sich, daß man trotz gleichen Veresterungsgrades ganz verschieden viscose und verschieden lösliche Produkte erhalten kann.

Wir fügen hinzu, daß ein sehr vorsichtig unter Erhaltung der Faser hergestelltes Triacetat in allen Mitteln fast unlöslich ist. Hingewiesen sei auf die gleiche Beobachtung Freudenberg's<sup>46)</sup> bei Trimethyl-cellulose.

## X. Die Oberfläche der Krystallite, Koagulation und Rekrystallisation.

Ein Teil der Cellulose besteht aus amorpher Substanz. Da diese sich ebenso wie der krystalline Anteil zu Glucose abbauen läßt, zweifeln wir nicht daran, daß in ihr auch das gleiche Bauprinzip herrscht, nämlich das der glykosidischen Verknüpfung zu Ketten. Es erscheint uns sogar wahrscheinlich, daß an den Rändern der Krystalliten die im Innern gut orientierten Ketten allmählich in Unordnung geraten und in amorphe „Rindensubstanz“ übergehen. Es ist nicht ohne weiteres zu sagen, daß die Länge der Ketten wirklich das durch das Röntgen-Diagramm wahrscheinlich gemachte Maß besitzt; sie können sehr wohl länger sein und allmählich in die Rindensubstanz übergehen. Wir halten es auch für durchaus möglich, und wir gehen darin mit Sponsler und Dore einig, daß schließlich auch andere Bausteine als Glucose glykosidisch an die Cellulose angeknüpft sind, z. B. auch Xylose, vielleicht auch Lignin. Hingewiesen sei hier auf die Arbeiten von Erich Schmidt<sup>47)</sup>, der eine chemische Bindung zwischen Cellulose und Hemi-cellulose fordert, und auf die wichtigen Arbeiten von Hägglund<sup>48)</sup> über den Sulfit-Kochprozeß<sup>48a)</sup>.

<sup>46)</sup> l. c.                    <sup>47)</sup> B. 59, 1585 [1926].

<sup>48)</sup> Holzchemie, Leipzig 1928, Akad. Verlagsges., S. 197.

<sup>48a)</sup> Anmerk. bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit (B. 61, 465 [1928]) sucht Max Lüdtke zu beweisen, daß eine chemische Bindung zwischen

Man könnte fordern, daß die an dem einen Ende der Ketten befindlichen Gruppen die Reaktion einer freien Aldehydgruppe zeigen müßten. Nun ist aber kaum anzunehmen, daß eine „Aldehydgruppe“, die ja in Wirklichkeit eine Oxy-amylenoxyd-Gruppe ist, sich chemisch leicht nachweisen läßt, wenn ihr Amylenoxyd-Teil durch Molekularattraktion auf das engste in die umgebenden Ketten verstrickt ist. Es ist vielmehr durchaus plausibel, daß die Aldehydgruppen erst reaktionsfähig werden, wenn durch glykosidische Spaltungen oder durch irgendwelche chemische Maceration der Oberfläche die endständigen Gruppen ganz freigelegt worden sind. Wir möchten es überdies für sehr wahrscheinlich halten, daß diese endständigen „Oxy-amylenoxyd“-Gruppen in der nativen Cellulose als Laevoglucosan-Reste anhydriert sind (das 1-Hydroxyl schließt sich mit dem 6-Hydroxyl unter Wasser-Austritt zusammen). Diese einfache Auffassung würde die Maskierung der endständigen Gruppen chemisch erklären.

Lösungen von Cellulose oder ihren Estern lassen sich koagulieren. Die entstehenden Gebilde werden um so fester, je besser die in Lösung befindlichen Teilchen während der Koagulation parallel ausgerichtet sind (Streckspinnverfahren). Dies zwingt zu dem Schluß, daß eine Aneinanderlagerung von Teilchen an den Längsseiten eintritt und sich hier die schon häufig erwähnten Micellarkräfte geltend machen. Diese Aneinanderlagerung zu Sekundärteilchen hat aber mit einer wirklichen Rekrystallisation nichts gemein, denn die Teilchen lassen sich in ihrer ursprünglichen Größe durch Lösungsmittel wieder voneinander trennen; die Gitterbereiche der Krystallite werden also nicht miteinander verschmolzen. Es ist ja auch vom chemischen Standpunkt aus ausgeschlossen, daß die für eine wahre Rekrystallisation notwendige glykosidische Verknüpfung auf dem einfachen Wege der Ausfällung zustande kommt. Bis jetzt ist es nur der Pflanze, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Enzymen, möglich, diese Glykosid-Bindungen in der Cellulose herzustellen. Sind sie einmal zerschlagen, ist die Cellulose einmal abgebaut, so haben wir heute noch keine Möglichkeit, sie wirklich wieder aufzubauen. Deshalb können wir auch nicht die Ansicht von R. O. Herzog<sup>49)</sup> teilen, der von Rekrystallisation spricht, und stehen auch Beobachtungen über Krystallisation von Cellulose-Derivaten skeptisch gegenüber. Die von Heß beobachteten „krystallisierten Acetyl-cellulosen und Methyl-cellulosen“ möchten wir, wie schon im Abschnitt VIII erwähnt, als niedrige Abbauprodukte ansprechen; vielleicht als Derivate von Tetra-, Tri- oder Disacchariden. Hierauf würde auch ihr niedriges Molekulargewicht hinweisen.

## XI. Schlußwort und Ausblick.

Zusammenfassend sagen wir: Je etwa 40 Glucose-Reste sind in ihrer 1,5-Ring-Form miteinander durch  $\beta$ -glykosidische Bindungen in 1,4-Stellung

---

Lignin und Cellulose ausgeschlossen ist. Er verwendet hierfür die Tatsache, daß Fasern, die keine Cellulose-Reaktion zeigen, nach mechanischer Behandlung die typische Cellulose-Reaktion geben. Hierbei wird offenbar vorausgesetzt, daß eine solche mechanische Behandlung chemische Bindung nicht trennen kann. Diese Voraussetzung scheint uns aber nicht berechtigt. Denn wenn man mechanisch einen Diamanten zerschlägt, so trennt man dabei mechanisch „chemische“ C-C-Bindungen. Die Beweisführung Lüdtkes scheint uns also nicht stichhaltig zu sein.

<sup>49)</sup> Svensk Pappers Tidning 1927, Heft 8.

zu einer gerade gestreckten Hauptvalenz-Kette vereinigt. Je 40–60 solcher Hauptvalenz-Ketten sind parallel zueinander gelagert und werden durch Micellarkräfte zu einem Cellulose-Teilchen zusammengehalten. Diese, und nur diese, Auffassung steht nicht bloß in bestem Einklang mit allen gesicherten Ergebnissen der Cellulose-Chemie und denen der Röntgen-Analyse, sondern vermag auch in überzeugendster Weise viele Vorgänge bei der Veresterung, der Quellung, Lösung usw. verständlich zu machen. Wir müssen sie daher für einwandfrei bewiesen halten. Dies ladet dazu ein, nach Naturprodukten von ähnlicher Art Umschau zu halten und das gleiche Prinzip auch hier anzuwenden. Wir zweifeln nicht daran, daß es auch bei den der Cellulose verwandten Stoffen, wie Lichenin, Hemi-cellulose, ferner bei Xylanen gilt; ebenso bei Mannanen, Galaktanen, bei Arabin, wie überhaupt sinngemäß angewandt und variiert bei den Gerüst-, Reserve-, Schleim- oder Gummi-substanzen der Pflanzen, einschließlich Kautschuk.

Der Kautschuk zeigt in gedehntem Zustande ein deutliches Faser-Diagramm mit einer Identitätsperiode von  $7.8 \text{ \AA}$  in der Faserachse<sup>50</sup>). Hierzu paßt gut die Vorstellung von langen, aus Isopren-Resten gebildeten Hauptvalenz-Ketten; 2 Isopren-Reste, miteinander in der Faserachse durch eine diagonale Schraubenachse verbunden und ähnlich wie Paraffin-Ketten gewellt, füllen den Raum in einer Identitätsperiode aus.

Auch bei einer tierischen Gerüstsubstanz, dem Chitin, scheint sich das Prinzip zu bewähren. H. W. Gonell<sup>51</sup>) konnte im Herzogschen Institut zeigen, daß das Chitin ein deutliches Faser-Diagramm mit einer Identitätsperiode von  $10.4 \text{ \AA}$  zeigt, also ähnlich wie die Cellulose. Da der Haupt-Baustein des Chitins das der Glucose ähnliche Glucosamin ist, glauben wir uns zu der Annahme berechtigt, daß in ihm ein ähnlicher Bau vorliegt: ringförmige, ketten-artig miteinander verbundene, alternierend um  $180^\circ$  gedrehte Glucosamin-Reste.

Seide und Kollagen lassen sich ebenfalls zwanglos ähnlich deuten.

Wir glauben ganz allgemein, daß die Natur in weitestem Maße von dem Prinzip der Hauptvalenz-Verknüpfung in Ketten-, vielleicht auch in Netz-Bausteinen Gebrauch macht. Die Arbeiten Emil Fischers über die Verknüpfung der Amino-säuren im Eiweiß deuteten ganz klar in diese Richtung, die von der modernen Chemie zu unrecht vielfach verlassen worden ist.

Auch die Technik bedient sich des Prinzips der Verknüpfung einzelner Bausteine durch chemische Valenzen, falls sie Materialien von mechanischer Widerstandsfähigkeit wünscht. So erhält sie durch Veresterung zweibasischer Säuren (z. B. Phthalsäure) mit mehrwertigen Alkoholen (Glycerin) unlösliche, unschmelzbare und sehr harte Gebilde (Glyptal), in denen lange Hauptvalenz-Ketten oder -Netze vorhanden sind. Das gleiche gilt vom Bakelit, in dem eine Verknüpfung vieler Phenol-Reste durch Methylen-Brücken vorliegt.

Ist, wie beim Bakelit, die Wahrscheinlichkeit von fortlaufenden Bindungen nach mehr als einer Richtung gegeben, so werden die einzelnen Ketten auch noch in unregelmäßiger Weise miteinander durch Hauptvalenzen verknüpft werden. Eine Parallel-Orientierung, die die Voraussetzung von Krystallit-Bildungen ist, wird hierdurch verhindert, so daß diese Art Kunststoffe amorph sind.

In all diesen Stoffen spielen aber neben den Hauptvalenzen auch die die Ketten aneinander haltenden Micellarkräfte (Assoziationskräfte, Neben-

<sup>50</sup>) R. J. Katz, Kolloid-Ztschr. **36**, 306 [1925]; Hauser und Mark, Kolloidchem. Beih. **22**, 63 [1926].

<sup>51</sup>) H. W. Gonell, Ztschr. physiol. Chem. **152**, 18 [1926].

valenzen) entscheidend mit. Wie in VII auseinandergesetzt ist, können diese aber erst dann die Größenordnung von Hauptvalenzen annehmen und damit Festigkeit, Schwerlöslichkeit und Zähigkeit des ganzen Gebildes herbeiführen, wenn die Hauptvalenz-Ketten selbst genügend lang sind. Erst bei Ketten von 100—200 Å aufwärts können Kräfte von der Größenordnung 5000 bis 50000 Cal auftreten, die die mechanischen Eigenschaften, sowie die Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit dieser Körperklasse hervorrufen<sup>52)</sup>. Aus diesem sehr einfachen und prinzipiellen Grunde halten wir die Annahmen, daß kleine Hauptvalenz-Bausteine, die miteinander durch Assoziationskräfte verbunden sind, diese Körperklasse aufbauen, für unzutreffend. Es sei auch darauf hingewiesen, daß wir vielfach schon ähnliche Verbindungen, wie sie heute als „Mikro-Bausteine“ angenommen werden, in reinem Zustande kennen, z. B. Glucose-anhydride, ringförmige Gebilde aus Amino-säuren usw. Sie zeigen durchaus die zu erwartende, verhältnismäßig geringe Assoziationskraft. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ihnen nahestehende isomere Verbindungen sich so ganz anders verhalten sollen. Solche Verbindungen sind ebenso unmöglich wie ein dem normalen gasförmigen Butan isomeres Butan von sehr hohem Schmelz- und Siedepunkt.

Wir möchten vielmehr glauben, daß das genaue Studium der Hauptvalenz-Ketten und ihrer räumlichen Anordnung, sowie die Kenntnis der sie verknüpfenden Micellarkräfte uns lehren wird, die große Mannigfaltigkeit von Eigenschaften zu verstehen und zu beherrschen, welche die Gruppe dieser Naturstoffe aufweist.

---

## 96. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins, VII.: Über die $\beta$ -Lignosulfonsäure.

(Eingegangen am 27. Februar 1928.)

Die  $\beta$ -Lignosulfonsäure unterscheidet sich von der  $\alpha$ -Säure hauptsächlich dadurch, daß sie in saurer Lösung nicht von  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid gefällt wird. Auch gibt sie kein unlösliches basisches Bariumsalz. In Mitteilung I<sup>1)</sup> habe ich angegeben, daß bei vollständiger Herauslösung des Lignins aus dem Holz durch schweflige Säure sich 70 % des Lignins in der Ablauge als  $\alpha$ -Lignosulfonsäure finden. Ich habe diesen Versuch jetzt wiederholt und dabei 67 % erhalten. Hierbei ist der Lignin-Gehalt des Holzes zu 27 % angenommen. Das  $\beta$ -Lignin dürfte demnach rund 30 % des Gesamt-Lignins ausmachen.

Die  $\beta$ -Lignosulfonsäure kann in folgender Weise dargestellt werden. Nachdem die  $\alpha$ -Säure aus der Abfall-Lauge vollständig entfernt ist, wird die  $\beta$ -Säure durch Bleissig als ein fast weißer, amorpher Niederschlag gefällt.

3 l Abfall-Lauge wurden vollständig mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid ausgefällt. Diese Fällung wird zweckmäßig in der Weise ausgeführt, daß die lauwarmer Lösung allmählich mit einer warmen Lösung von 80 g des Hydrochlorids versetzt wird. Das

---

<sup>52)</sup> Die verhältnismäßig leichte Löslichkeit selbst der höchsten Fettsäuren zeigt z. B., daß bei ihnen die Micellarkräfte noch relativ schwach sind. Verwendet man die Zahl 700 Cal pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe für eine Abschätzung, so hat eine Fettsäure von 20 C-Atomen eine „Kohäsion“ von 14000 Cal. gegenüber 72000 Cal einer wirklichen C-C-Bindung.

<sup>1)</sup> B. 53, 1864 [1920].