

61. Kurt Hess, Carl Trogus, Leo Akim und Ishiro Sakurada: Morphologie und Chemismus bei Cellulose-Fasern¹⁾ (Die Faser-Reinigung im Zusammenhang mit Quellungsgrad, Faser-Festigkeit, Krystallit-Größe und Viscosität der Lösungen, II. ²⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1930.)

Die auffallenden Eigenschaften von Cellulose-Fasern und der aus ihnen hervorgehenden Lösungen werden vielfach in unmittelbarem Zusammenhang mit der Konstitution der Cellulose gebracht³⁾. So glaubt man bekanntlich in der Annahme einer Hauptvalenz-Kette von übermäßig großer Ketten-glieder-Zahl für die Konstitution der Cellulose einen Ausdruck gefunden zu haben, der sowohl das mechanische Verhalten der Fasern in bezug auf Festigkeit, Dehnung und Biegsamkeit, als auch das physikalisch-chemische Verhalten in bezug auf Reaktionsweise, Quellbarkeit, Viscosität der Lösungen und Filmbildungs-Vermögen befriedigend erklärt. Diese Auffassung liegt im besonderen den vielseitigen Bemühungen zugrunde, für Cellulose-Präparate verschiedener Eigenschaften einen experimentellen Zusammenhang zwischen Krystall-Größe⁴⁾, Faser-Festigkeit⁵⁾, Viscosität der Lösungen⁶⁾, Löslichkeit⁷⁾, Filmbildungs-Vermögen⁸⁾ und der mittleren Länge der Hauptvalenz-Ketten dieser Präparate aufzufinden.

Histochemische Untersuchungen an Cellulose-Fasern lassen demgegenüber einen komplizierten morphologischen Bau der Fasern erkennen. Bereits aus älteren botanischen Arbeiten⁹⁾ und besonders aus neueren Untersuchungen von W. L. Balls und H. A. Hancock¹⁰⁾, M. Lüdtkke¹¹⁾, P. P.

¹⁾ 38. Mitteil. über Cellulose von K. Hess u. Mitarbeitern; 37. Mitteil.: I. Sakurada, B. 63, 2043 [1930]; 36. Mitteil.: B. 63, 518 [1930]. Die in der Ztschr. physikal. Chem. erschienenen Mitteilungen über röntgenographische Untersuchungen an Cellulose-Derivaten sind zu einer besonderen Serie zusammengefaßt; Mitteil. 2—8, vergl. Ztschr. physikal. Chem. (B) 4—9, Mitteil. 1 vergl. B. 61, 1982 [1928].

²⁾ I, vergl. I. Sakurada, B. 63, 2043 [1930].

³⁾ Man vergl. z. B. die klare Formulierung dieser Forderung bei Irvine u. Hirst, Journ. chem. Soc. London 123, 518 [1923].

⁴⁾ z. B. K. H. Meyer u. H. Mark, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 127, 139 [1929].

⁵⁾ H. Mark, Melliands Textilber. 1929, sowie K. H. Meyer u. H. Mark, Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 153ff. [1930]; man vergl. ferner auch H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3147/3148 [1930].

⁶⁾ H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 135 [1929]; Ztschr. angew. Chem. 43, 581 [1930]; H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. 43, 561 [1930]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 2317 [1930]; H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. 63, 2331 [1930].

⁷⁾ Man vergl. z. B. K. Freudenberger u. E. Braun, A. 460, 298 [1928] u. K. Hess, C. Trogus u. H. Friese, A. 466, 82 [1928]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3153 [1930].

⁸⁾ K. H. Meyer u. H. Mark, Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe, S. 155/157.

⁹⁾ J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 3. Aufl., Leipzig 1918, S. 53ff; A. Herzog, Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe, I. B. Obernetter, München 1908, Tafel 5 und 20; weitere Literatur-Angaben A. 466, 37 [1928].

¹⁰⁾ Roy, Soc. 90, 542, Tafel 15 [1919], 93, 426, Tafel 10 [1922].

¹¹⁾ A. 466, 35ff. [1928]; Papierfabrikant 28, 129 [1930]; Melliands Textilber. 10, 445, 525 [1929].

v. Weimarn¹²⁾, Herbert Müller¹³⁾, M. Nakano¹⁴⁾ und K. Sisido¹⁵⁾ geht mit überzeugender Deutlichkeit hervor, daß die Cellulose in der Faser-Wand durch Längshäute umgeben und durchsetzt ist, die in mehr oder weniger regelmäßigen Abschnitten der Faser durch Querelemente miteinander verwachsen erscheinen und die andere Eigenschaften als die von ihnen umschlossene Inhalt-Substanz besitzen.

Ist diese Vorstellung richtig, so ist zu erwarten, daß das Verhalten natürlicher Cellulose-Fasern in physikalischer und chemischer Beziehung durch diesen morphologischen Bau der Faser beeinflußt ist. Es ergibt sich dann unter allen Umständen die Aufgabe, den Einfluß der Faser-Organisation auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fasern zu prüfen und gegebenenfalls gegen die chemischen Eigenschaften der Cellulose abzugrenzen. Da für eine endgültige Beurteilung der Natur der Häute durch Abtrennung von der Cellulose und Identifizierung besondere Schwierigkeiten zu erwarten sind, bietet sich im Rahmen dieser Aufgabe die willkommene Möglichkeit zu einer Verschärfung des Nachweises ihrer Existenz auf indirektem Wege.

Die Bedeutung der aufgezeigten Faser-Organisation ist bereits für wichtige Faser-Eigenschaften hervorgetreten. Nach Untersuchungen von Hess, Trogus, Uhl, Lubitsch und Akim¹⁶⁾ ist die bei der Faser-Quellung der Verbreiterung parallel laufende rätselhafte Faser-Verkürzung und die Erwerbung plastisch-elastischer Eigenschaften der gequollenen Fasern auf eine zwar komplizierte, aber verständliche Wechselwirkung zwischen der Entstehung einer löslichen Cellulose-Verbindung, dem lösungs-hindernden Einfluß des Fremdhaut-Systems und seiner besonderen Anordnung in der Faser zurückzuführen. Während man bei der einseitigen chemischen Betrachtung des Quellungsvorganges geneigt ist, die Verkürzung der Cellulose-Fasern auf eine nur schwer verständliche Verkürzung der Hauptvalenz-Ketten infolge Verbiegung bzw. Aufrollung^{16a)} zurückzuführen, findet diese Erscheinung durch die Berücksichtigung des Faser-Baues ihre triviale Erklärung.

Eine weitere Prüfung des Einflusses der natürlichen Organisation der Faser auf ihre Eigenschaften ermöglicht sich auf Grund folgender Überlegung: Nimmt man an, daß vornehmlich in den Häuten die sog. Cellulose-Begleiter lokalisiert sind, die bekanntlich im Verlaufe der Reinigungs-Operationen abgeführt werden, so ist bei dem in Frage stehenden Faser-Bau zu erwarten, daß mit fortschreitender Einwirkung der Reagenzien auf die Faser die die Häute aufbauenden Substanzen mehr und mehr entfernt werden, so daß deren Einfluß auf die Faser-Eigenschaften abnimmt und

¹²⁾ Kolloid-Ztschr. 44, 165 [1928].

¹³⁾ Faser-Forschung, Ztschr. für d. Forschungs-Institut Sorau 7, 205 [1929].

¹⁴⁾ Cell. Ind. Tokio 5, Abstr. 20, 25, 28 (rf. Cellulose-Chem. 11, 109 [1930]), 31 (rf. Cellulose-Chem. 11, 109 [1930]) [1929], sowie die Entgegnung (Cell. Ind. Tokio 6, Abstr. 38 [1930]) auf die Einwände Sisidos.

¹⁵⁾ Cell. Ind. Tokio 6, Abstr. 25 [1930] (rf. Cellulose-Chem. 11, 175 [1930]).

¹⁶⁾ K. Hess, C. Trogus u. K. Uhl, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 401 [1929]; K. Hess, C. Trogus, N. Lubitsch u. L. Akim, Kolloid-Ztschr. 51, 89 [1930]; man vergl. ferner auch I. Sakurada, B. 63, 2027 [1930]; K. Hess, Ztschr. angew. Chem. 43, 471 [1930].

^{16a)} K. H. Meyer, Biochem. Ztschr. 214, 253 [1929], 217, 433 [1930]. — H. H. Meyer u. H. Mark, Buch, S. 227.

man zu Präparaten kommt, deren Eigenschaften sich mit fortschreitender Reinigung denen der von den Häuten eingeschlossenen Faser-Substanz („Rein-Cellulose“) nähern. In diesem Sinne käme der Einfluß der Faser-Organisierung in einer Abhängigkeit der Faser-Eigenschaften vom Reinheitsgrad der Fasern zum Ausdruck.

Für diese Erwartung gilt die Voraussetzung, daß durch die Reinigungs-Verfahren die in Frage stehende Inhalts-Substanz selbst nicht verändert wird. Trotzdem in den letzten Jahren verschiedene Methoden entwickelt worden sind, um Cellulose exakter zu definieren, als es durch die konventionellen Methoden¹⁷⁾, wie z. B. die Bestimmung der Kupfer-Zahl, Hydrolysier-Zahl, Jod-Zahl und ähnliche Methoden möglich ist, stößt man für eine im Rahmen dieser Versuchs-Führung notwendige Identifizierung auf grundsätzliche Schwierigkeit in der Wahl der Methode¹⁸⁾.

Das Röntgen-Bild gestattet wohl eine strenge Identifizierung, indessen sagt es nur etwas über die kristalline Phase der Faser aus, wobei die Menge dieser Phase unbekannt bleibt. Andererseits können Präparate aus Cellulose erhalten werden, die das Röntgen-Bild von Cellulose bzw. Hydrat-Cellulose zeigen¹⁹⁾, und die trotzdem in anderen Eigenschaften so weitgehend von denen der Cellulose-Fasern abweichen, daß man glaubt, sie nicht mit Cellulose identifizieren zu sollen. Die Drehwerts-Kurven von Cellulose in Kupfer-ammin-Lösung erscheinen zwar bisher als die zuverlässigste Konstante für ein Cellulose-Präparat, ihre Bedeutung für Identifizierungs-Zwecke ist aber deshalb umstritten, weil diese Konstante in weiten Grenzen unabhängig von der Viscosität der Lösung ist²⁰⁾.

Dieselben Schwierigkeiten bestehen auch für die Derivate (Ester, Äther und Salze). Wenngleich durch die inzwischen wesentlich verschärften Röntgen-Diagramme zahlreicher Cellulose-Derivate²¹⁾ ein Vergleichs-Material zur Verfügung steht, das einer Identifizierung wesentlich größere Sicherheit als bisher bieten dürfte, sind die Drehwerte der Lösungen dieser Derivate zumal bei Verwendung der D-Linie zu klein, um sichere Aussagen zuzulassen. Als eines der wichtigsten Mittel zur Kennzeichnung von Cellulose-Präparaten gilt ferner die Viscosität ihrer Lösungen in wäßrigen Elektrolyten bzw. die Lösungen ihrer Ester und Äther in organischen Flüssigkeiten. Dabei pflegt man abnehmende Viscosität mit chemischen Änderungen, z. B. infolge Sprengung von Hauptvalenz-Ketten oder infolge einer Verminderung des Polymerisations-Grades in Zusammenhang zu bringen²²⁾. Parallel mit Viscositäts-Bestimmungen werden Bestimmungen von Krystallit-Größe, Festigkeit und Filmbildungs-Vermögen herangezogen, und deren Änderung in gleichem Sinne gedeutet. Es bleibt aber völlig ungewiß, ob ein derartiger Zusammenhang tatsächlich besteht.

Zusammenfassend geht hervor, daß eine allgemein anerkannte, theoretisch eindeutige Methode zur Identifizierung von Cellulose noch nicht zur Verfügung steht, so daß der strenge Nachweis, daß bei irgendwelcher Behandlung von Cellulose-Fasern, wie z. B. bei den vorliegend interessierenden

¹⁷⁾ vergl. K. Hess, Chem. d. Cellulose, S. 247f., 261f.

¹⁸⁾ Auf diese Schwierigkeit haben auch K. H. Meyer und H. Mark (Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 140 [1929]) in ihrer eindrucksvollen Darstellung hingewiesen.

¹⁹⁾ R. O. Herzog, Naturwiss. 12, 958 [1924].

²⁰⁾ K. Hess, E. Messmer u. N. Lubitsch, A. 444, 287 [1925]; E. Meßmer, Ztschr. physikal. Chem. 126, 402 [1927]; M. Bergmann u. E. Knehe, A. 449, 303 [1926]; man vergl. Hess u. Schultze, A. 455, 85 [1927].

²¹⁾ K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 1 [1929], 9, 160 [1930], 7, 17 [1930]; ferner die Faser-Röntgen-Diagramme von Natron-Cellulose I und Natron-Cellulose II, Lithion-Cellulose I und Kali-Cellulose I, Ztschr. physikal. Chem. (B), 1931 (im Druck).
²²⁾ man vergl. dazu auch K. Hess, Chemie d. Cellulose, S. 269.

Reinigungs-Operationen, eine Veränderung der in Frage stehenden „Inhalts-Substanz“ erfolgt ebensowenig geführt werden kann, wie der Beweis dafür, daß eine solche Veränderung nicht erfolgt. Unter diesen Verhältnissen muß man sich vorläufig darauf beschränken, die bei der Reinigung von Cellulose-Fasern hervorgehenden Präparate durch möglichst viele Eigenschaften zu charakterisieren und deren Veränderung mit fortschreitender Reinigung im Sinne der entwickelten Fragestellung miteinander zu vergleichen.

Als besonders wichtige Faser-Eigenschaften haben wir Krystallit-Größe, Festigkeit und Viscosität der Lösungen in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad der Fasern jeweils bei ein und demselben Faser-Präparat bestimmt. Dazu wurde als Ausgangsmaterial rohe Ramiefasern und rohe Baumwolle verwendet. Als Reinigungs-Methode wurde das von der Amerikanischen chemischen Gesellschaft²³⁾ vorgeschlagene und als zuverlässig bezeichnete Verfahren benutzt, sowie das von Erich Schmidt ausgearbeitete Chlordioxyd-Verfahren, für das ebenfalls eine sehr weitgehende Schonung von Cellulose angenommen wird.

Bei Bestimmung der Viscosität wurde besonders das Verhalten der Lösungen gegenüber dem Hagen-Poiseuilleschen Strömungs-Gesetz geprüft, da aus neueren Untersuchungen hervorgeht²⁴⁾, daß Cellulose-Lösungen bei laminarer Strömung eine auffallende Empfindlichkeit der relativen Viscosität gegen Änderungen des Druckes bzw. der Schubspannung aufweisen, die auf Grund der Theorie für Zähigkeits-anomale Flüssigkeiten auf elastische Eigenschaften dieser Flüssigkeiten zurückgeführt wird²⁵⁾. Für eine Ortsbestimmung der Bestandteile in der Faser, die durch die Reinigungs-Operationen entfernt werden, wurden schließlich im Zusammenhang mit diesen Bestimmungen Färbeversuche und Quellungsversuche der Fasern mit Kupfer-ammin-Lösung ausgeführt.

Aus der vorangehenden Mitteilung²⁶⁾ geht bereits hervor, daß die Lösungen von Cellulose-Fasern in Kupferoxyd-ammoniak eine auffallend große Abhängigkeit der viscosimetrischen Erscheinungen vom Reinheitsgrad der Fasern in dem Sinne zeigen, daß das anomale Verhalten der Lösungen gegenüber dem Strömungs-Gesetz mit zunehmendem Reinheitsgrad der Fasern erheblich abnimmt. Da gleichzeitig damit auch die scheinbare Viscosität der Lösungen stark sinkt, muß gefolgert werden, daß im Falle hoher Viscosität dieser Lösungen der durch die innere Reibung der Moleküle verursachte Anteil der scheinbaren Viscosität im Verhältnis zur Elastizität der Lösungen klein ist, und die Elastizitäts-Komponente im Zusammenhang mit den Faser-Bestandteilen steht, die bei der Reinigung entfernt werden.

Im folgenden wird das Verhalten der entsprechenden nitrierten Fasern mit den Ergebnissen über das Verhalten der Cellulose in Kupfer-ammin-Lösung verglichen und zusammenfassend mit den Bestimmungen der Krystallit-Größe und der Faser-Festigkeit diskutiert.

²³⁾ Ind. engin. Chem. 15, 748 [1923]; C. 1923, IV 598.

²⁴⁾ B. Rabinowitsch, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 1 [1929].

²⁵⁾ R. O. Herzog u. K. Weißenberg, Kolloid-Ztschr. 46, 277 [1928].

²⁶⁾ B. 63, 207 [1930].

Ta-
Eigenschaften von Ramie-

Präparat Nr.	Reinigungsstufe	Wasser-Gehalt %	Asche %	OCH ₃ ²⁷⁾ %	% N ²⁸⁾	Kupfer-Zahl ²⁹⁾ nach Schwalbe
I	Rohfaser	4.6	3.76	0.56	2.5	3.9 ₆
II	1-mal mit 2 % NaOH	7.1	2.50	0.45	2.9	—
III	2-mal mit 2 % NaOH	3.8	1.62	0.38	2.6	—
IV	3-mal mit 2 % NaOH	4.5	1.32	—	2.7	—
V	4-mal mit 2 % NaOH	3.7	1.69	0.39	2.1	3.1 ₈
VI	V 1-mal mit NaOCl	5.5	0.66	0.52	2.5	—
VII	V 2-mal mit NaOCl	3.9	0.26	0.41	2.2	—
VIII	V 3-mal mit NaOCl	7.1	0.218	0.44	2.5	4.1 ₀
IX	VIII 10-mal mit ClO ₃ -Na ₂ SO ₃	6.7	0.216	0.64	2.4	3.3 ₇

I. Die Reinigungs-Verfahren (L. Akim).

Als Ausgangsmaterial diente eine Rohfaser (im folgenden Präparat I genannt) von *Boehmeria nivea* (Standort China, Po-Yang-See, 3. Ernte, I. Qualität), aus der im Verlaufe der nachfolgend angegebenen Behandlung Fasern von 8 verschiedenen Reinheits-Stufen gewonnen wurden. 400 g Rohfasern wurden 4-mal hintereinander mit je 4 l 2-proz. Natronlauge bei 95° unter peinlichem Ausschluß von Luft-Sauerstoff je 4 Stdn. extrahiert, nach jeder Extraktion abgepreßt und mit heißem, dann mit kaltem destill. Wasser alkalifrei gewaschen. Während die Lauge nach der ersten Extraktion dunkelbraun verfärbt war, war sie nach der letzten Extraktion praktisch farblos. Nach jeder Extraktion wurde ein Faser-Anteil abgetrennt, an der Luft bei 18° getrocknet und in einer Schliff-Flasche vor Licht geschützt bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt (Präp. II—V entsprechend der 1.—4. Alkali-Extraktion). Danach wurden die Fasern 3-mal hintereinander der Bleiche mit neutraler Hypochlorit-Lösung unterworfen, wobei die von einer amerikanischen Kommission zur Herstellung einer „Standard-Baumwolle“ angegebene Vorschrift³⁰⁾ berücksichtigt wurde. Bei der ersten Bleiche wurde die Faser mit einer 0.535% akt. Chlor/l 1 enthaltenden Lösung 2 Stdn. bei 18° und einem Flotten-Verhältnis von 1:10 unter Licht-Ausschluß behandelt, wobei der Gehalt an aktivem Chlor auf 0.410%/l 1 herunter-

²⁷⁾ Danach ist der Methoxyl-Gehalt aller Präparate verschwindend klein. Trotzdem kann er nicht vernachlässigt werden, da die Genauigkeit der Bestimmung etwa $\pm 0.1\%$ ist, und zwei Blindproben die Zahlen 0.08 % und 0.05 % ergaben. Berücksichtigt man dies, so fällt auf, daß der geringe Methoxyl-Gehalt der Fasern bei der relativ reinsten Faser ebenso groß ist wie bei der Rohfaser, so daß man vermuten kann, daß die Jodmethyl liefernde Substanz im Faser-Lumen gelagert ist, die bei den Reinigungs-Operationen nur schwer entfernt wird (vergl. dazu K. Hess u. L. Akim, *Cellulose-Chem.* 1931, im Druck).

²⁸⁾ Der relativ hohe Stickstoff-Gehalt fällt auf. Dafür könnten ebenfalls die Ausführungen in Anm. 30 gelten. ²⁹⁾ Ausgeführt nach Schwalbe-Hägglund.

³⁰⁾ Ind. engin. Chem. 15, 748 [1923].

Tabelle I.

Fasern verschiedenen Reinheitsgrades.

Per- manganat- Zahl ³¹⁾	Furfurol-Zahl		— α 435.8 ³²⁾	Gew.-Verlust ³⁴⁾ bei der Reinigung in %
	Phloroglucin- Fällung ³³⁾	Barbitursäure-		
39	3.24	2.2	—	0
14	3.09	1.1	—	20.7
7.3	1.86	0	—	} 5.1
5.3	1.10	0	—	
3.5	0.88	0	—	
1.5	0.83	0	3.0 (23 ⁰)	} 10.7
1.4	0.99	0	3.03 (23 ⁰)	
0.25	1.70	0	3.28 (20 ⁰)	
0	0.78	0	3.35 (20 ⁰)	7.9
Gesamter Gewichtsverlust bei der Reinigung				44.4%

ging. Nach dem Auswaschen mit kaltem destill. Wasser und kurzem Behandeln mit einer sehr verdünnten Natriumsulfit-Lösung bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion und schließlichem gründlichen Auswaschen mit destill. Wasser und Trocknen an der Luft bei 18⁰ erfolgte die zweite Bleiche durch 1-stdg. Behandeln (18⁰) mit einer 0.107% akt. Chlor/1 l enthaltenden Hypochlorit-Lösung, während dessen der Gehalt an aktivem Chlor auf 0.071% sank. Nach dem Auswaschen und Trocknen wie oben erfolgte die dritte Bleiche unter sonst gleichen Bedingungen mit einer 0.076% aktives Chlor enthaltenden Lösung, deren Titer dabei auf 0.071% sank. Von jeder Bleiche wurden für die Weiterverarbeitung Faserproben wie oben aufgehoben (Präp. VI—VIII entsprechend der 1.—3. Bleiche).

Schließlich wurden die Fasern nach dem Verfahren von Erich Schmidt³⁵⁾ mit wässrigem Chlordioxyd (0.26-proz.) und Natriumsulfit-Lösung behandelt. Der Chlordioxyd-Titer blieb erst nach 10-maliger Behandlung konstant (Präp. IX).

In Tabelle I sind einige Eigenschaften der erzielten Faser-Präparate zusammengestellt, wobei auch die nach den einzelnen Reinigungs-Operationen

³¹⁾ C. B. Björkman, Papierfabrikant 25, 729 [1927].

³²⁾ Bekanntlich führt die Fällung mit Phloroglucin (B. Tollens und M. Krüger, Ztschr. angew. Chem. 9, 40 [1896]) zu höheren Furfurol-Zahlen als dem Pentosan-Gehalt entspricht. Die Fällung mit Barbitursäure liefert zuverlässigere Zahlen (K. Jäger u. E. Unger, B. 35, 4440 [1902], 36, 1222 [1903]; F. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 [1925]; W. Gierisch, Cellulose-Chem. 6, 61, 81 [1925]). Trotzdem führen wir aus Gründen des Vergleichs mit Angaben anderer Forscher die Ergebnisse der Phloroglucin-Methode mit an.

³³⁾ Die Fasern der Präparate I—V lösten sich unter den Bedingungen der Drehwerts-Bestimmung infolge der Fremdstoffen nur schwer und unvollkommen in Kupferoxyd-ammoniak, so daß von diesen Präparaten keine Drehwerte bestimmt wurden (vergl. A. 444, 289 [1925], 466, 1 [1928]).

³⁴⁾ In allen Fällen bezogen auf die wasser-freie Rohfaser.

³⁵⁾ In allen Fällen entsprechend der letzten Vorschrift in Cellulose-Chem. 11, 73 [1927].

eingetretenen Gewichtsverluste, die im wesentlichen den Fremdsubstanz-Mengen³⁶⁾ entsprechen, mit angegeben sind.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Furfurol liefernden Begleiter der Cellulose bereits nach der ersten Alkali-Behandlung praktisch abgetrennt sind. Daß trotzdem noch wesentliche Mengen an Fremdsubstanzen in der Faser enthalten sind, geht eindeutig aus der Permanganat-Zahl hervor, die zwar ebenfalls nach der ersten Alkali-Behandlung gegenüber der Rohfaser stark zurückgegangen ist, die aber erst nach wiederholter Hypochlorit-Bleiche praktisch verschwindet.

Auffallend ist der starke Material-Verlust im Verlaufe der Chlordioxyd-Behandlung. Zum Teil mag dieser Verlust auf die Abschwemmung kleiner Fäserchen zurückzuführen sein, die sich im Verlaufe der zahlreichen Operationen praktisch kaum vermeiden läßt. Der wesentliche Anteil dieses Material-Verlustes ist aber sicher auf die Abführung von durch Chlordioxyd-Natriumsulfit angreifbarer Faser-Substanz zurückzuführen. Besteht die Angabe E. Schmidts zu Recht, daß durch dieses Reagens unter den angegebenen Bedingungen Cellulose selbst nicht angegriffen wird, so handelt es sich dabei um cellulose-fremde Faser-Bestandteile, deren Natur vorläufig noch unbekannt bleibt. Daß das gegen Chlordioxyd-Natriumsulfit konstante Präparat IX eine 100-proz. Cellulose ist, dürfte kaum zutreffen. Dieses Präparat zeigt unter den von Hess und Meßmer angegebenen Bedingungen einen Drehwert in Kupfer-ammin-Lösung, der noch etwas unterhalb des Drehwertes liegt, den ein aus krystallisierter Acetyl-cellulose gewonnenes Cellulose-Präparat zeigt bei einer absoluten Fehlergrenze der Ablesungen von $\pm 0.01^{\circ}$: statt -3.45° (20°), -3.35° (20°).

Die Fasern des Präparates IX sind noch vollständig erhalten und lassen auch unter dem Mikroskop keine Verletzungen erkennen. Eine weitergehende Reinigung dieses Präparates dürfte nur auf dem Wege der Lösung und Umfällung zu erzielen sein, wovon wir im Rahmen dieser Arbeit aus leicht ersichtlichen Gründen Abstand nehmen mußten.

2. Die morphologische Untersuchung (L. Akim).

Wir haben versucht, einen Überblick über die Verteilung der Nicht-cellulosestoffe in den Faser-Präparaten zu gewinnen. Im Anschluß an frühere Arbeiten³⁷⁾ wurden zu diesem Zweck Färbeversuche mit Quellungsversuchen kombiniert und die bei den Präparaten I—IX erhaltenen Quellungs-Bilder miteinander verglichen³⁸⁾. Wir beschränken die Wiedergabe der Untersuchung auf Präparat I, V, VIII und IX, die die charakteristischen Unterschiede am deutlichsten erkennen lassen.

³⁶⁾ Dabei läßt sich nicht sicher ausschließen, ob auch etwas Cellulose abgeführt wird.

³⁷⁾ M. Lüdtke, A. 466, 27 [1928]; K. Hess, C. Trogus, N. Lubitsch u. L. Akim, Kolloid-Ztschr. 51, 89 [1930].

³⁸⁾ Systematische Versuche über den Zusammenhang von Faser-Vorbehandlung und Quellungs-Bild sind zuerst auf meine Veranlassung von M. Lüdtke ausgeführt worden (vergl. A. 466, 56 [1928]). Inzwischen ist die Bedeutung der Quellungs-Bilder von Cellulose-Fasern für eine Erweiterung der Kenntnis vom morphologischen Bau der Cellulose-Fasern auch von anderen Forschern, so besonders von A. P. Sakostschikoff (Melliands Textilber. 10, 947 [1929]), 11, 32, 111 [1930]), M. Nakano (l. c., Anm. 14 zu S. 409 und K. Sisido (l. c., Anm. 15 zu S. 409) erkannt, und zum Teil von anderem Gesichtspunkt aus, systematisch zu untersuchen begonnen worden. Hess.

Fig. 1—16³⁹⁾ sind die Mikro-photogramme von jeweils drei Einzel-fasern dieser Präparate vor und nach der Anfärbung mit Rutheniumrot bzw. Methylenblau, sowie nach der Anfärbung und Quellung mit Kupfer-ammin-Lösung (13.5 mg Mol. Cu und 1000 mg Mol. $\text{NH}_3/100$ ccm). Die Rohfaser (Präparat I) ist von einer Primärlamelle umgeben, die sich mit Rutheniumrot schnell tiefrot anfärbt (Fig. 1 ungefärbt, Fig. 5 gefärbt). Bei der Behandlung mit Rutheniumrot wird eine Quellung der Faser (vergl. z. B. die Faser-Verbreiterung in Fig. 5 gegenüber Fig. 1) beobachtet. Die Primärlamelle erscheint, vermutlich infolge von Zellspuren des Grundgewebes oft wabenförmig gemustert (Fig. 9). Infolge der Anwesenheit dieser Lamelle erfolgt die Quellung in der Kupfer-ammin-Lösung erst bei verhältnismäßig hoher Kupfer-Konzentration, wobei die Lamelle zerrissen wird. Nach der Quellung, die infolge dieser Lamelle sehr unregelmäßig ist (vergl. Fig. 10), hebt sich die teilweise abgetrennte Primärlamellen-Substanz deutlich gegen die gequollene Faser ab. Im Gegensatz zur anisotropen Cellulose erweist sich die Primärlamelle im Polarisations-Mikroskop isotrop (in Fig. 1a und 5a dieselben Fasern wie in Fig. 1 bzw. 5 zwischen gekreuzten Nicols beobachtet).

Nach der 4-maligen Behandlung mit 2-proz. Natronlauge ist der größte Teil der Primärlamellen-Substanz entfernt; man erkennt aber noch wesentliche Mengen davon in Form von kleinen, der Faser-Oberfläche anhaftenden Fetzen (Fig. 2 eine Einzelfaser von Präparat V vor der Färbung, Fig. 6 nach der Färbung, Fig. 12 nach Quellung der gefärbten Faser, die betreffenden Faser-Stellen sind durch + gekennzeichnet). Die schon bei einer geringeren Kupfer-Konzentration (10 mg Mol. Cu/100 ccm) als bei Fasern des Präparates I einsetzende Quellung verläuft wesentlich regelmäßiger als bei den Fasern des Präparates I.

Nach der Hypochlorit-Bleiche (Präparat VIII) beobachteten wir keine Anteile der Primärlamelle mehr (Fig. 3 ungefärbte Faser, Fig. 7 gefärbte Faser, Fig. 3a und 7a dieselben Fasern im polarisierten Licht). Die Quellung (Fig. 13) erfolgt bereits bei niedriger Kupfer-Konzentration (8 mg Mol. Cu/100 ccm), worauf an manchen Faser-Stellen schnell Lösung eintritt. Quellungsbilder stark gequollener Fasern lassen neben der Aufteilung der Zellwand in Schichten konzentrischer Zylinder, die im optischen Schnitt als Parallelstreifung (Fig. 14 vergl. die mit + bezeichnete Stelle) erscheint, und die auch bereits bei weniger starker Quellung auftritt (vergl. Fig. 13 bzw. 13a [pol. Licht]), eine deutliche spiralförmige Verlagerung der Micellarreihen erkennen, die in den zylinderförmigen Schichten angeordnet sind (vergl. besonders Fig. 14a⁴⁰⁾).

Es fällt auf, daß weder nach der Alkali-Extraktion, noch nach der Hypochlorit-Bleiche die Fasern von Rutheniumrot erkennbar gefärbt werden. Trotzdem treten die in Frage stehenden Struktur-Elemente besser nach Behandlung mit Rutheniumrot hervor.

Nach der erschöpfenden Behandlung der Fasern mit Chlordioxyd-Natriumsulfit (Präparat IX) erfolgt in Kupferoxyd-ammoniak so leicht Auflösung, daß die der Lösung vorangehenden Quellungsbilder nicht leicht festgehalten werden können. Diese Quellungsbilder zeichnen sich durch

³⁹⁾ Fig. 16 u. 16a Vergrößerung 1 : 100; Fig. 1—15 bzw. Fig. 1a—14a Vergrößerung 1 : 56.

⁴⁰⁾ Über die in dieser Figur erkennbare starke Querlamellierung der Faser vergl. die Mitteilung von K. Hess u. L. Akim in *Cellulose-Chem.* 1931 (im Druck).

eine eindrucksvoll hervortretende Verschiebung der Micellarreihen im Sinne der Ausbildung einer Spiralstruktur während der Quellung aus (Fig. 15 und 16 bzw. 16a im pol. Licht), wie sie früher⁴¹⁾ bereits beschrieben worden ist. Die größere Leichtigkeit, mit der diese Aufteilung bei Präparat IX im Gegensatz zu den weniger reinen Präparaten erfolgt, legt die Folgerung nahe, daß bei der Einwirkung von Chlordioxyd-Natriumsulfit eine Faser-Substanz entfernt wird, die inzwischen den Micellarreihen gelagert war, und deren Entfernung die leichtere Verschiebbarkeit dieser Faser-Elemente zur Folge haben dürfte.

Im Gegensatz zu den Fasern der Präparate V und VIII, die sich mit Ausnahme der Primärlamellen-Anteile mit Rutheniumrot nicht anfärben, färben sich die gegen Chlordioxyd-Natriumsulfit konstanten Fasern gleichmäßig hell rosa damit an (Figur 4 vor, Fig. 8 nach der Anfärbung). Man kann daraus folgern, daß die durch Chlordioxyd entfernbare Faser-Substanz diese Färbung der Faser verhindert.

Zusammenfassend geht aus den beschriebenen Versuchen hervor, daß aus den rohen Fasern durch die Behandlung mit 2-proz. Natronlauge und verd. Hypochlorit-Lösung eine Nicht-cellulose-Substanz entfernt wird, die in einer Außenlamelle der Faser (Primärlamelle) lokalisiert ist, und daß nach der erschöpfenden Behandlung mit Chlordioxyd-Natriumsulfit eine wahrscheinlich zwischen den Micellarreihen liegende Faser-Substanz abgeführt wird. Inwieweit bei der Einwirkung von Hypochlorit die durch Chlordioxyd angreifbare Faser-Substanz bereits in Mitleidenschaft gezogen wird, läßt sich nicht genau beurteilen. Aus dem starken Viscositäts-Abfall der Lösungen nach der erstmaligen Behandlung mit Hypochlorit (vergl. S. 421) kann man folgern, daß von diesem Reagens auch andere Faser-Bereiche als das der Primärlamelle betroffen werden.

3. Festigkeits-Prüfung⁴²⁾.

Zur Charakterisierung des Einflusses der Reinigungs-Operationen auf die Faser-Festigkeit sind in Tabelle 2 die im Schopper-Apparat ermittelten Werte für die Reißlänge der Fasern der Präparate I, V, VIII und IX zusammengestellt

Tabelle 2.

Reißfestigkeit von Ramiefasern in Abhängigkeit von dem Reinigungs-Verfahren.

Präp. Nr.	Reißlänge in km	% Dehnung (vor Bruch)
I	19.7	3.3
V	31	4.0
VIII	23.4	3.5
IX	21.1, 21.6, 19.7	3.6

(Schopper-Apparat IV, Skala 0—100; Abzugs-Geschwindigkeit 18 cm/Min., Spannlänge 10 cm; relative Luft-Feuchtigkeit 60%) Für die Reißproben wurden je

⁴¹⁾ Hess, Trogus, Akim u. Lubitsch, Kolloid-Ztschr. 51, 90 [1930].

⁴²⁾ Die Festigkeits-Bestimmungen wurden im Textil-Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie A. G., Werk Dormagen, durch freundliche Vermittlung von Hrn. Direktor Dr. Rossbach ausgeführt. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür unseren besten Dank aussprechen. — Da es im Rahmen der Untersuchung nur auf einen Vergleich der Reißfestigkeiten der Fasern ankam, wurde von einer Bestimmung der spez. Reißfestigkeit abgesehen.

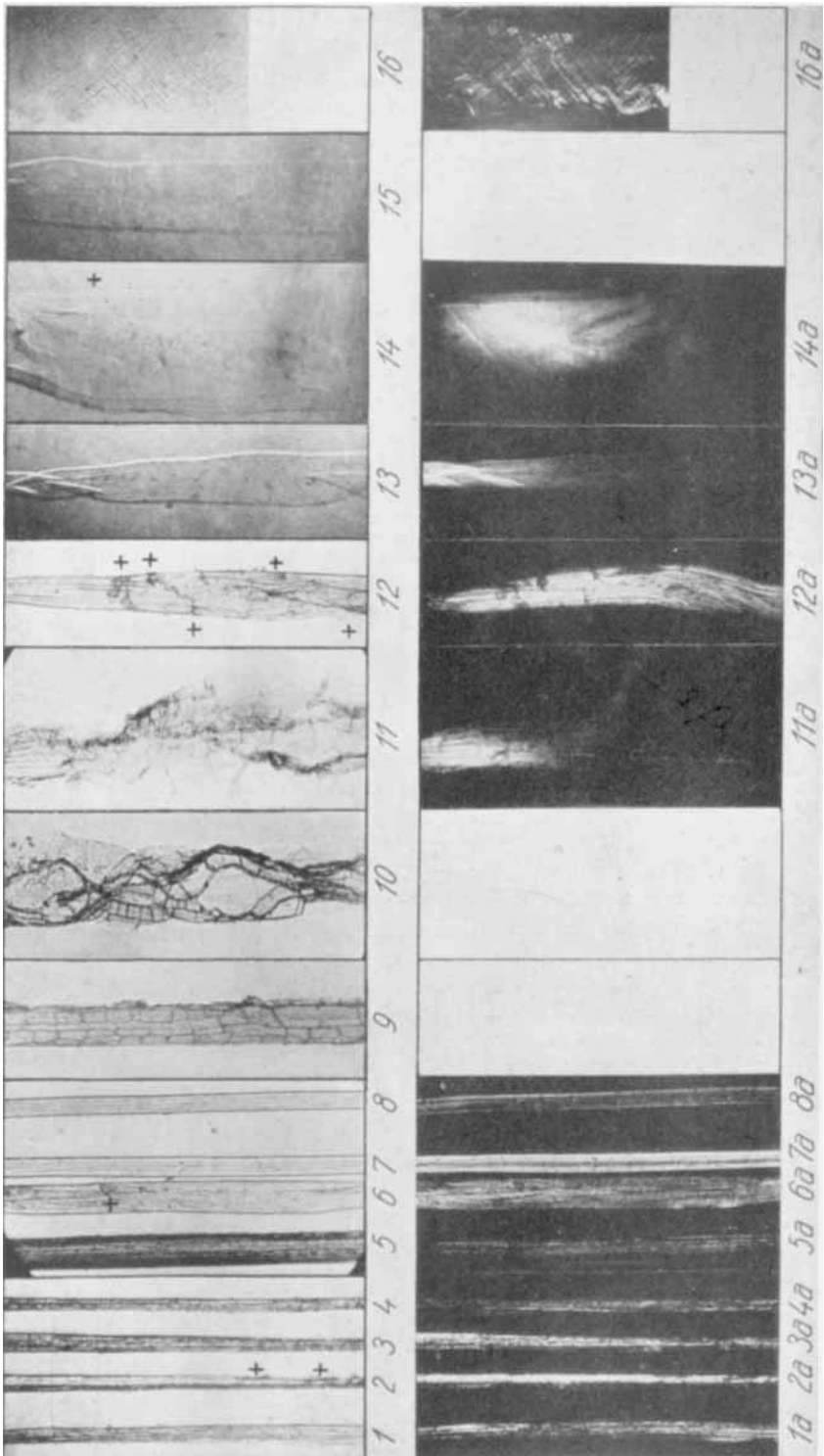


Fig. 1—16. Quellungsbilder von Ramiefasern eines verschiedenen Reinheitsgrades.

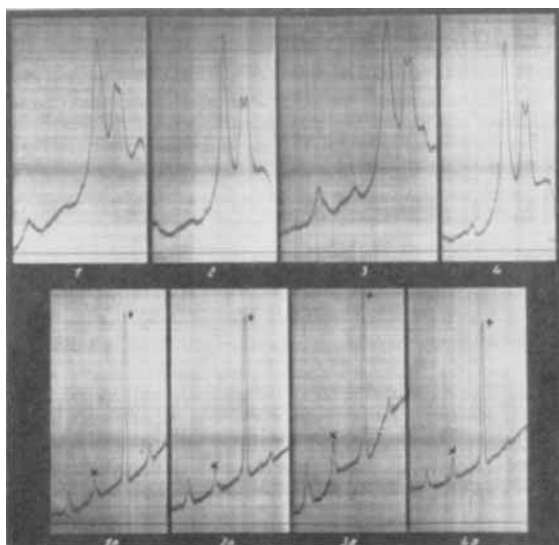


Fig. 17. Photometrierung von Röntgen-Faserdiagrammen von Ramie eines verschiedenen Reinheitsgrades; 1 — 4 in Richtung des Äquators, 1a — 4a in Richtung des Meridians.

weils 10—20 unter dem Dermatoskop herauspräparierte Einzelfasern verwendet, und der Durchschnittswert bestimmt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Reißfestigkeit und Dehnung der Fasern mit zunehmendem Reinheitsgrad ein Optimum durchläuft. Der Anstieg der Festigkeit und Dehnung liegt im Gebiete der Entfernung der Primärlamellen-Substanz durch verd. Natronlauge. Die weitere Behandlung mit verd. Hypochlorit bedingt eine erhebliche Abnahme der Festigkeit, während die weitere Behandlung mit Chlordioxyd eine relativ geringe Verschiebung dieser Werte hervorruft. Im Bereiche der Hypochlorit- und Chlordioxyd-Einwirkung dürfte auf Grund der morphologischen Beobachtungen im wesentlichen Faser-Substanz entfernt werden, die zwischen den Micellarreihen liegt. Dabei ist die Möglichkeit nicht streng auszuschließen, daß durch diese Reagenzien Cellulose-Substanz angegriffen wird. In diesem Falle sollte man aber erwarten, daß sich ein derartiger Einfluß in der Krystallit-Größe äußert (vergl. dazu S. 419).

Der Vergleich der Festigkeitswerte bei verschiedenem Reinheitsgrad der Fasern zeigt, daß den einzelnen Faser-Komponenten eine grundsätzlich verschiedene Beeinflussung der Faser-Festigkeit zuzuordnen ist. In diesem Sinne ist das Optimum der Faser-Festigkeit nach der Alkali-Einwirkung dadurch zu erklären, daß die Primärlamelle nur eine geringe Eigenfestigkeit besitzt und in die Bestimmung der Reißlänge der Faser im wesentlichen nur mit ihrem Gewicht eingeht. Diese Folgerung wird dadurch bestätigt, daß man aus dem Gewichtsverlust bei der Abführung der Primärlamellen-Substanz die Festigkeit ungefähr berechnen kann (Substanz-Verlust und Festigkeits-Zunahme etwa je $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes).

Demgegenüber dürfte bei dieser Betrachtungsweise den Faser-Komponenten, die durch Hypochlorit und Chlordioxyd entfernt werden, ein wesentlicher Anteil an der Faser-Festigkeit zuzuordnen sein.

Im Hinblick auf die unter 7) bestimmten relativen Viscositäten der in Frage stehenden Faser-Präparate sei schließlich bemerkt, daß auch die Zerreißfestigkeit der mit Hypochlorit bzw. Chlordioxyd gereinigten Fasern noch recht beträchtlich ist und größenordnungsmäßig durchaus den Festigkeiten entspricht, die von technisch gereinigten Fasern her bekannt sind⁴³⁾.

4. Bestimmung der Krystallit-Größe (C. Trogus).

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die vier charakteristischen Reinigungsstufen Präparat I, V, VIII und IX verwendet. Aus den Faser-Diagrammen geht hervor, daß bei allen Präparaten im wesentlichen nur die Interferenzen der natürlichen Cellulose zu beobachten sind. Nur Präparat I zeigt zwischen der Interferenz (101) und dem Durchstoßpunkt eine schwache unscharfe Interferenz, die als Ausdruck für die Anwesenheit einer cellulose-fremden Substanz zu deuten ist. Mit fortschreitender Reinigung nimmt die Schleierung der Filme ab. Die Lage der Krystallite zur Faser-Achse ist bei Präparat I, V und VIII praktisch unverändert. Bei Präparat IX beobachtet man im Röntgen-Diagramm eine geringe, aber deutlich erkennbare Linien-Verlängerung der Interferenzen im Sinne einer Vergrößerung der Abweichung der b-Achse der Krystallite aus der Richtung der Faser-Achse. Ein besonders auffallender Unterschied

⁴³⁾ Man vergl. z. B. P. Heermann, Enzyklopädie der textilchemischen Technologie, S. 749 (J. Springer, Berlin 1930).

der Diagramme besteht darin, daß die Äquatorial-Interferenzen mit zunehmender Reinigung schärfer werden, während für die Schichtlinien-Interferenzen eine derartiger Einfluß der Reinigung nicht zum Ausdruck kommt. Aus dieser Feststellung wäre zu folgern, daß die reineren Fasern dickere Krystalle als die rohen Fasern enthalten.

Da im Rahmen der vorliegenden Untersuchung eine absolute Bestimmung der Krystallit-Größe nicht beabsichtigt war, sondern nur festgestellt werden sollte, ob sich die Krystallite infolge der Reinigung merklich verkleinern, begnügten wir uns zur Bestimmung der Krystallit-Größe im wesentlichen mit der Vermessung der stärksten Interferenzen (002) und (040).

Zur Aufnahme wurde eine Debye-Scherrer-Kamera mit einem Durchmesser von 143 mm verwendet. Dabei wurde das Faser-Präparat zur Ermittlung der Linienbreite der äquatorialen Interferenzen mit der Faser-Achse in die Achse der Kamera und für die der meridialen Interferenzen senkrecht zur Kamera-Achse gestellt. Zur Bestimmung der Halbwerts-Breite von (040) wurde im letzteren Fall der Winkel zwischen Faser-Achse und Primärstrahl so gewählt, daß diese Interferenz in Reflexions-Stellung war. Die Aufnahmen wurden bei gleichen Belichtungs-Zeiten an möglichst gleichmäßig dicken Faser-Bündeln durchgeführt und unter gleichen Bedingungen entwickelt. Jede Aufnahme wurde längs des Äquators bzw. längs des Meridians photometriert. Die Ausführung der Photometrierung hat in liebenswürdiger Weise Hr. Dr. Rudolf Brill in I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Oppau, übernommen. Wir sprechen Hrn. Brill für sein Entgegenkommen unseren herzlichsten Dank aus.

Die Photogramme sind in Fig. 17 in stark verkleinertem Maßstabe wiedergegeben, wobei 1—4 die dem Äquator, 1a—4a die dem Meridian entsprechenden Schwärzungskurven darstellen. Ferner entspricht 1 u. 1a Präp. I, 2 u. 2a Präp. V, 3 u. 3a Präp. VIII, 4 u. 4a Präp. IX. Da bei der starken Verkleinerung das Intensitäts-Maximum von (040) nur schwer zu erkennen ist, ist dieses in 1a bis 4a jeweils durch + kenntlich gemacht^{43a)}. In Tabelle 3 ist das Ergebnis der Vermessung der Halbwerts-Breite der einzelnen Linien zusammengestellt.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Halbwerts-Breite der Cellulose-Interferenzen (040) und (002) vom Reinheitsgrad der Fasern.

Präparat	Halbwerts-Breite in mm		Krystallit-Größe in Å	
	040 ⁴⁴⁾	002	Länge	Breite
I	1.1	4.3 (± 0.1)	> 1000	35
V	1.1	2.9	> 1000	56
VIII	1.1	2.8	> 1000	66
IX	1.1	2.6	> 1000	69

^{43a)} Anm. bei der Korrektur: Die Kurven sind in der Reproduktion doch besser ausgefallen als wir befürchteten.

⁴⁴⁾ Die Vermessung der Intensitäten (030) und (020) führte zu denselben Zahlen. Die Intensität (030) (in den Photogrammen durch X angemerkt) ist ebenso groß wie die von (020). Dies fällt auf, weil (030) bei der Raumgruppen-Bestimmung von K. R. Andress (Ztschr. physikal. Chem. (B) 4, 380 [1929]) unberücksichtigt geblieben ist. Trifft entsprechend der Behauptung von Andress die gewählte Raumgruppe C_2^1 des monoklinen Krystall-Systems tatsächlich zu, so ist die Intensität (030) „verboten“; vergl. dazu auch Meyer-Mark, Hochpolymere Naturstoffe, S. 108 [1930].

Aus der Tabelle geht hervor, daß in Übereinstimmung mit dem qualitativen Befund die Interferenz (040) eine wesentlich geringere Breite besitzt als die Interferenz (002), und daß ihre Breite mit zunehmendem Reinheitsgrad konstant bleibt, während die Breite der Interferenz (002) abnimmt.

Unter der Annahme, daß im vorliegenden Fall die Voraussetzungen für die Anwendung der Beziehung zwischen Halbwerts-Breite der Interferenzen und Krystallit-Dimensionen erfüllt sind, bedeutet diese Beobachtung, daß die Fasern um so dickere Krystallite enthalten, je reiner sie sind, während eine Veränderung der Länge der Krystallite röntgenographisch nicht zum Ausdruck kommt.

Versucht man mit Hilfe der Scherrerschen Formel:

$$B_{\text{abs}} = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{\theta}} \cdot \frac{1}{1. \cos \frac{\theta}{2}} + b_{\text{abs}}$$

die Dimensionen der Krystallite zu berechnen, so erhält man die in Spalte 4 und 5 der Tabelle 3 angegebenen Werte. Da das verwendete Röntgen-Strahlenbündel der Voraussetzung in bezug auf die Parallelität nicht streng genügte, wurde seine Divergenz experimentell und rechnerisch bestimmt und damit die Halbwerts-Breite der einzelnen Interferenzen korrigiert. Als wirksame Stäbchendicke wurde bei den Äquator-Aufnahmen die wirkliche Stäbchendicke angenommen, bei den meridialen Aufnahmen die Breite des das Faser-Bündel treffenden Röntgen-Strahles. Da diese Annahmen nur beschränkt zulässig sind, besitzen die so berechneten absoluten Krystallit-Größen nur orientierenden Charakter. Die Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten Werten⁴⁵⁾ zeigt aber, daß sie der Größenordnung nach richtig sind. Zu ähnlichen Werten kommt man bei Heranziehung der Laueschen Formel für die Teilchengrößen-Bestimmung⁴⁶⁾.

Aus den Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß im Verlaufe der angewendeten Reinigungs-Operationen ein Abbau der Krystallite röntgenographisch nicht nachweisbar ist. Im Gegenteil sollte man folgern, daß in den Dimensionen der Krystallite, in denen Unterschiede feststellbar sind, im Laufe der Reinigungs-Operationen eine Vergrößerung der Krystallite erfolgt. Es dürfte zweifelhaft sein, ob eine derartige Vergrößerung tatsächlich in Frage kommt. Möglicherweise werden bei den unreinen Fasern die an den Krystalliten reflektierten Strahlen durch die die Krystallite umgebende Fremdstanz diffus gestreut, wodurch eine Verbreiterung der Interferenzen hervorgerufen werden könnte. Nicht ohne weiteres verständlich ist bei dieser Erklärung, daß die diatropen Reflexe davon nicht beeinflusst werden. Dies ist möglicherweise dadurch hervorgerufen, daß die Krystallite in der Längsachse so groß sind, daß eine Schwächung der Interferenzen durch diffuse Streuung nicht mehr wirksam wird.

Will man annehmen, daß die Verschärfung der äquatorialen Interferenzen mit zunehmendem Reinheitsgrad der Fasern auf die Entfernung kleiner Cellulose-Krystallite zurückzuführen ist, so müßte die Unempfindlichkeit der Meridial-Interferenzen dadurch bedingt sein, daß der feinkrystalline Anteil nur in den Krystallit-Richtungen quer zur Faser-Achse geringe Dimensionen besitzt.

5. Nitrierung (L. Akim).

Die Faser-Präparate I—IX wurden nach einem besonderen Verfahren in Eisessig-Salpetersäure bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid

⁴⁵⁾ J. Hengstenberg, *Ztschr. Krystallogr.* **69**, 271 [1928]; R. O. Herzog u. D. Krüger, *Journ. physical Chem.* **34**, 466 [1926].

⁴⁶⁾ M. v. Laue, *Ztschr. Krystallogr.* **64**, 115 [1926].

bei 0° nitriert⁴⁷⁾. Durch Variationen der Nitrier-Bedingungen waren die günstigsten Reaktions-Verhältnisse ermittelt worden, um bei allen Präparaten unter gleichen Reaktions-Bedingungen trotz des verschiedenen Reinheitsgrades einen annähernd gleichen Stickstoffgehalt zu erzielen. Je 3 g luft-trockne Faser wurden in einem Gemisch von 75 Vol.-% HNO₃ ($d = 1.52$), 20 Vol.-% Eisessig und 5 Vol.-% Essigsäure-anhydrid bei einem Flotten-Verhältnis 1:100 4 Stdn. eingelegt, nach dem Abpressen schnell in viel kaltes, destilliertes Wasser eingetragen und nach dem Abpressen und Trocknen an der Luft durch 2-stdg. Sieden in 50-proz. Essigsäure stabilisiert, säurefrei gewaschen und wiederum nur an der Luft getrocknet.

In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der Nitrierungsprodukte von Präparat I—IX zusammengestellt. Alle Nitrierungsprodukte liegen in Form vorzüglich erhaltener Fasern vor^{47a)} und zeigen scharfe, punktreiche Faser-Röntgen-Diagramme. Die Diagramme entsprechen dem von St. v. Nárayszabó und G. v. Susich⁴⁸⁾ beschriebenen Diagramm einer Nitro-ramie. Sie sind indessen punktreicher und erlauben die Berechnung der Faser-Periode aus 5—6 Schichtlinien. Auch bei den nitrierten Fasern läßt sich qualitativ ein Unterschied in der Linienbreite der Interferenzen ihrer Röntgen-Diagramme nicht feststellen. Die quantitative Bestimmung wurde noch nicht durchgeführt.

Tabelle 4.
Eigenschaften der nitrierten Faser⁴⁹⁾.

Entspricht Ramie-Präparat Nr.	Wasser-Gehalt	% N	Tatsächl. Ausbeute in g Sbst.	Auf Grund des N-Gehaltes erwartete Ausbeute ⁵⁰⁾
I	0.49	13.58	4.35	4.90
II	0.35	12.65	4.85	4.55
III	0.38	12.90	5.00	4.80
IV	0.22	12.95	4.90	4.80
V	0.18	12.95	5.02	4.80
VI	0.14	12.95	5.02	4.85
VII	0.34	12.90	5.02	4.95
VIII	0.18	12.7	5.04	4.75
IX	—	12.2	5.00	4.60

⁴⁷⁾ C. Trogus, B. 64, 405 [1931].

^{47a)} Faserbild vergl. Abbild. 21 in Papierfabrikant 28, 175 [1930].

⁴⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 134, 265 [1928]; man vergl. Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 18 [1930].

⁴⁹⁾ Zur Charakterisierung der Fasern eignet sich der Drehwert der Nitro-cellulose in Aceton wegen seiner Kleinheit nicht. Der spezif. Drehwert wird in Aceton zu etwa +12° bis +15° gefunden. Die Fehlergrenze der Drehwert-Bestimmungen beträgt etwa ±1°.

⁵⁰⁾ Die tatsächliche Ausbeute liegt ein wenig höher als der erwarteten Ausbeute entspricht, was dadurch verursacht ist, daß der Stickstoff-Gehalt, auf Grund dessen der erwartete Stickstoff-Gehalt berechnet wurde, bei Anwendung der Nitron-Methode (M. Busch, B. 38, 861 [1905]), etwas zu niedrig gefunden wird. Aus den angegebenen Ausbeuten geht eindeutig hervor, daß in der nitrierten Faser praktisch die ganze Faser-masse erfaßt ist, die in der Ausgangsfaser vorgelegen hat. Dieses Ergebnis ist im Rahmen der vorliegenden Untersuchung deshalb von Bedeutung, weil ein Substanzverlust bei der Nitrierung den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Fasern vor und nach der Nitrierung verwischen könnte.

7. Scheinbare Viscosität und Abweichung vom Strömungs-Gesetz (I. Sakurada und L. Akim).

a) Ramie-Präparate IV⁵¹), VIII und IX in Kupfer-ammin-Lösung. Die Lösungen wurden wie früher hergestellt⁵²) und im Ostwald-Auerbachschen Überlauf-Viscosimeter gemessen (Capillare: Länge 2.8 cm, Durchmesser 1.06 mm). Präparat I ließ sich unter diesen Bedingungen nicht in Lösung bringen. Das Präparat quoll sehr stark, wobei die Fasern zum größten Teil in kleine Stückchen zertielen. Die auch nach längerem Stehen und Schütteln noch deutlich inhomogen erscheinende, elastische Masse eignete sich nicht zur Viscositäts-Bestimmung.

Die in Abhängigkeit vom Druck bestimmten Zähigkeiten dieser Präparate ergeben sich aus Tabelle 5, in der zum Vergleich auch die Werte für Kupfer-Seide und Viscose-Seide angegeben sind.

Tabelle 5.

Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Lösungen von Ramie-Fasern eines verschiedenen Reinheits-Grades in Kupfer-ammin-Lösung.

Druck in cm Flüssigkeits-Höhe	80	60	40	20	10
Präparat IV ⁵³) (Alkali-Behandlung)	45	52	63	78	90
Präparat VIII (Alkali- und Hypochlorit-Behandlung)	4.5	4.5	4.3	4.4	4.5
Präparat IX (Alkali-, Hypochlorit- und Chlordioxyd-Behandlung)	3.6	3.5	3.5	3.6	3.6
Kupfer-Seide (Bemberg)	4.8	4.9	4.8	4.9	4.8
Viscose-Seide (I.-G.)	2.9 ⁵⁴)	2.8	2.7	2.5	2.3
Lösungsmittel (Kupfer-ammin-Lösung)	1.7 ⁵⁴)	1.8	1.6	1.2	1.0

b) Die nitrierten Fasern von Ramie-Präparat I—IX in Aceton-Lösung. Zur Lösung wurden die nitrierten Fasern mit der 200-fachen Menge gut gereinigtem trocknen Aceton auf der Maschine geschüttelt, wobei die Geschwindigkeit der Auflösung mit dem Reinheitsgrad der Faser zunahm. Präparat II—IX gaben schließlich klare Lösungen, in denen keine oder nur verschwindend wenig suspendierte Teilchen herumschwammen, die durch Druck-Filtration durch ein Schottisches Glasfritten-Filter leicht entfernt werden konnten. Präparat I lieferte eine Lösung, in der die Menge der suspendierten Teilchen wesentlich größer war⁵⁵). Nach der Druck-Filtration wurde aber ebenfalls eine völlig klare, allerdings außerordentlich viscose Lösung erhalten. Der Filter-Rückstand wurde nicht berücksichtigt, da er einerseits mengenmäßig auch nicht beträchtlich war und andererseits

⁵¹) Die kurvenmäßige Darstellung, von der wir aus Platzmangel absehen, entspricht dem Bild, das in Fig. 8 der vorangehenden Mitteilung für Baumwolle verschiedener Reinheitsgrade dargestellt ist. Inzwischen ist das anomale Verhalten von Cellulose-Lösungen in Kupfer-ammin von H. Staudinger u. O. Schweitzer (B. 68, 3143 [1930]) bestätigt worden.

⁵²) I. Sakurada, l. c. S. 2034/2035.

⁵³) Aus äußeren Gründen wurde, statt Präparat V, Präparat IV gemessen, was in dessen für den Vergleich mit den anderen Eigenschaften, die im wesentlichen an Präparat I, V, VIII und IX bestimmt wurden, nicht zu sehr ins Gewicht fallen dürfte, weil die Eigenschaften von Präparat IV u. V praktisch übereinstimmen.

⁵⁴) Es wird hier eine kleine Zunahme der relativen Viscosität mit zunehmendem Druck beobachtet. Dies ist offenbar durch Turbulenz-Strömung verursacht.

⁵⁵) Es wurde beobachtet, daß die „Löslichkeit“ dieses Präparates in Aceton nach mehrmonatigem Lagern abnahm.

für das Ergebnis insofern keine Bedeutung hatte, als die Viscosität dieser Lösung gegenüber der der anderen Präparate schon sowieso erheblich höher war und bei Berücksichtigung der tatsächlichen Konzentration nur noch höhere Zahlenwerte ergeben hätte.

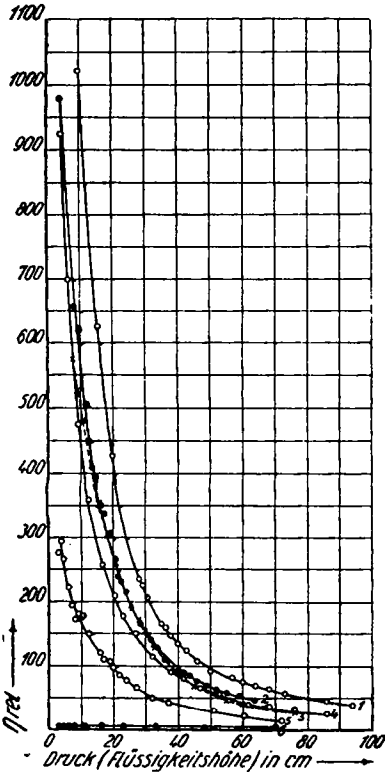


Fig. 18. Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Aceton-Lösungen (0.5-proz.) von Nitro-cellulosen aus Ramiefasern verschiedener Reinheit. 1) rohe Ramie; 2) Ramie, 1-mal mit 2-proz. NaOH behandelt; 3) Ramie, 2-mal mit 2-proz. NaOH behandelt; 4) Ramie, 3-mal mit 2-proz. NaOH behandelt; 5) Ramie, 4-mal mit 2-proz. NaOH behandelt; 6) Ramie wie 5) mit verdünnter NaOCl-Lösung behandelt.

In Fig. 18 (Kurve 1–5; vergl. auch Tabelle 6) sind die Viscositäts-Kurven der Lösungen (0.5-proz.) der Nitrierungsprodukte von Präparat I–V wiedergegeben und in Kurve 6 die Viscositäten, entsprechend Präparat VIII. Die verwendete Capillare war in allen Fällen dieselbe (2.8 cm lang, Durchmesser 1.06 mm). Danach nimmt die relative Viscosität⁵⁶⁾ der Lösungen mit der Reinigung außerordentlich ab und parallel damit die Abhängigkeit der Viscosität vom Druck. Die Präparat VIII entsprechende Lösung läßt diese Druck-Abhängigkeit nur

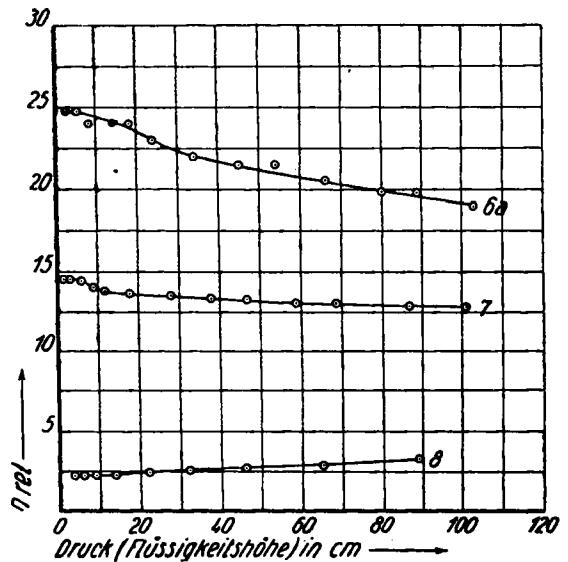


Fig. 19. Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Nitro-cellulose-Lösungen. 6a) Ramie wie 6) in Fig. 18; 7) Ramie wie 6a) bei Verwendung einer dünneren Capillare; 8) Lösungsmittel (Aceton).

noch sehr schwach erkennen (vergl. Tabelle 8, Spalte 12); sie kommt in der Kurve 6 nicht mehr zum Ausdruck, weil der Maßstab zu groß ist. Diese Lösung ist also noch keineswegs zähigkeits-normal. Ihre Zähigkeits-Anomalie geht ferner aus Kurve 6a in Fig. 19 hervor, die bei Verwendung einer dünneren Capillare (Durchmesser 0.66 mm, Länge 9.5 cm) bestimmt

⁵⁶⁾ Definiert entsprechend ihrer Bestimmung in der Wo. Ostwaldschen Apparatur.

Tabelle 6.

Abhängigkeit der relativen Viscosität vom Druck bei Lösungen (0.5-proz.) von Nitro-ramie eines verschiedenen Reinheits-Grades in Aceton.

Druck in cm Flüssigkeits-Höhe	80	60	40	20	10
Nitrierungsprodukt aus Präparat:					
I (Kurve 1)	49	75	140	425	1000
II (Kurve 2)	45	52	115	280	650
III (Kurve 3)	25 (?)	41	87	275	500
IV (Kurve 4)	30	42	82	212	435
V (Kurve 5)	15	25	38	100	175
VI	2.56	2.56	2.58	2.70	2.88
VII	2.54	2.56	2.54	2.68	2.90
VIII (Kurve 6)	—	2.54	2.56	2.72	2.80
IX	2.22	2.14	1.90	1.56	1.56
VIII ⁶⁷⁾ (Kurve 6a)	19.7	20.7	22.0	23.2	24.0
IX ⁶⁷⁾ (Kurve 7)	13.1	13.0	13.2	13.6	13.7
Lösungsmittel ⁶⁷⁾ (Aceton) (Kurve 8) ...	3.1	2.90	2.65	2.36	2.25

wurde. In Kurve 7 der Fig. 19 ist bei Verwendung derselben Capillare⁶⁸⁾ die Lösung des Nitrierungsproduktes von Präparat IX wiedergegeben und in Kurve 8 die entsprechende Kurve für das reine Lösungsmittel⁶⁸⁾. Trotzdem die Viscosität des aus Präparat IX hervorgehenden Nitrierungsproduktes so außerordentlich niedrig ist, erkennt man für diese relativ reinste Faser immer noch eine, wenn auch schwache, Druck-Abhängigkeit der Viscosität.

Zur besseren Übersicht stellen wir die Viscositäts-Verhältnisse in Fig. 20 gemäß dem Vorschlag von B. Rabinowitsch⁶⁹⁾ zusammen, wobei die durch die dritte Potenz des Capillarradius reduzierte Ausflußmenge (Q/R^3) in Abhängigkeit von der Schubspannung ($Rp/2l$) in logarithmischem Maßstab zum Ausdruck kommt⁶¹⁾. Die untere gestrichelte Kurve entspricht dem Verlauf bei stationärer laminarer Strömung (Hagen-Poiseuille), die obere punkt-gestrichelte Kurve entspricht einer mit der zweiten Potenz der Schubspannung abhängigen Abweichung vom Strömungs-Gesetz.

Aus dem Vergleich des Verlaufes der Kurven 1–7 in Fig. 20⁶²⁾ geht besonders übersichtlich und in Übereinstimmung mit den Folgerungen aus Fig. 18 und 19 eine mit zunehmendem Reinheitsgrad abnehmende Abweichung von den normalen Strömungs-Verhältnissen hervor, indem man deutlich die mit zunehmendem Reinheitsgrad abnehmende Neigung dieser Kurven gegen die untere gestrichelte Kurve erkennt.

⁶⁷⁾ Bei diesen Messungen wurde eine Capillare mit $l = 9.5$ cm und $\Phi = 0.66$ mm verwendet, bei den übrigen Messungen eine Capillare mit $l = 2.8$ cm, und $\Phi = 1.06$ mm.

⁶⁸⁾ Bei Verwendung weiterer Capillaren, z. B. $\Phi 1.06$ mm, Länge 2.8 cm, macht sich turbulente Strömung bereits störend bemerkbar.

⁶⁹⁾ Aus der leichten Neigung der Kurve geht hervor, daß die Strömung des reinen Lösungsmittels unter den Versuchs-Bedingungen nicht streng laminar ist, sondern daß mit zunehmendem Druck offenbar geringe Turbulenz auftritt.

⁶⁰⁾ B. Rabinowitsch, Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 1 [1929]. Wir sprechen Hrn. Dr. Bruno Rabinowitsch, sowie auch Hrn. Dr. Eisenschitz für ihre freundliche Beratung unseren besonderen Dank aus.

⁶¹⁾ R = Radius der Capillare, l = Länge der Capillare, p = Druck.

⁶²⁾ Kurve 6 und 6a müßten dabei aufeinanderfallen. Möglicherweise waren die Capillar-Dimensionen zu ungenau bestimmt. Ein diesbezüglicher Fehler wirkt sich bei dieser Darstellungsweise, wie leicht ersichtlich ist, stark aus.

Um den großen Unterschied zwischen den Viscositäten der verschiedenen Präparate zahlenmäßig noch eindrucksvoller darzustellen, sind in Tabelle 7

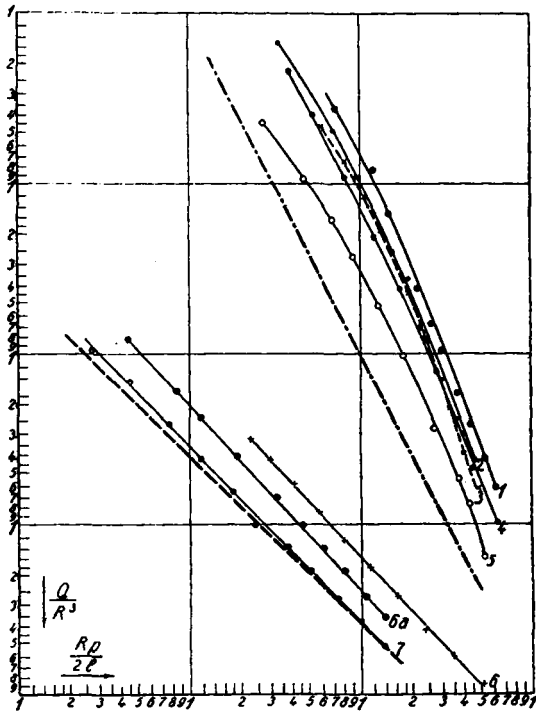


Fig. 20. Abhängigkeit der durch die 3. Potenz des Capillar-Radius reduzierten Ausflußmenge (Q/R^3) von der Schubspannung ($Rp/2l$) bei Aceton-Lösungen (0.5-proz.) von Nitrocellulosen aus Ramiefasern verschiedener Reinheit.

die bei 10 cm Flüssigkeitsdruck in 15 Sek. ausfließenden Lösungs-Volumina in reaktivem Maß wiedergegeben, wobei das Volumen für die den rohen Fasern entsprechende Lösung gleich 1 gesetzt wurde. Außerdem ist die Druck-Abhängigkeit der scheinbaren Viscosität in Spalte 2 angegeben, ermittelt durch $\frac{\eta_{10} - \eta_{80}}{\eta_{80}}$, wo-

bei η_{10} und η_{80} die relativen Viscositäten bei den Drucken von 10 und 80 cm Flüssigkeit bedeuten. Aus Tabelle 7 geht hervor, daß die Lösung der Nitro-ramie aus gegen Chlor-dioxyd konstanten Fasern eine um mehr als 2 Zehnerpotenzen größere Ausflußgeschwindigkeit als die entsprechende Lösung aus rohen Fasern besitzt, wobei die Druck-Abhängigkeit der Viscosität auf etwa den 400-sten Teil absinkt.

Tabelle 7.

Ausflußmenge und Druck-Abhängigkeit der relativen Viscosität der Aceton-Lösungen (0.5-proz.) von Nitro-ramie eines verschiedenen Reinheitsgrades.

Nitrierungsprodukt aus Präparat:	Ausflußmenge in 15 Sek. bei dem Druck von 10 cm Flüssigkeits-Höhe	$\frac{\eta_{10} - \eta_{80}}{\eta_{80}}$
I (Kurve 1)	1	19.4
II (Kurve 2)	1.7	13.7
III (Kurve 3)	1.9	13.3
IV (Kurve 4)	2	13.3
V (Kurve 5)	6	10.7
VI	337	0.15
VII	341	0.14
VIII (Kurve 6)	355	0.14
VIII ⁶³⁾ (Kurve 6a)	—	0.22
IX ⁶³⁾ (Kurve 7)	660	—
IX	—	0.05
Aceton	3000	—

⁶³⁾ vergl. Anm. 57, Tabe

Tabelle 8. Abhängigkeit der Faser-Eigenschaften (Ramie) vom Reinheitsgrad.

Präparat Nr.	Reinigung	KMnO ₄ - Zahl	Cu-Zahl	Reiß- länge in km	Bruch- Dehnung in %	Kristallit-Größe		Kupfer-Lösung		Nitro-ramie in Aceton ⁶⁴⁾	
						Länge	Breite	Ausfluß- menge	Druck- Abhängig- keit ⁶⁵⁾	Ausfluß- menge	Druck- Abhängig- keit
I	Rohfaser	39	3.98	19.7	3.1	> 1000	35	keine Lösung	keine Lösung	1	19.4
V	I 4-mal 2-proz. NaOH	3.5	3.18	31	4.0	> 1000	56	11	1	6	10.7
VIII	V 3-mal NaOCl	0.25	4.10	23.4	3.5	> 1000	66	216	0	355	0.22
IX	VIII 10-mal ClO ₂ -Na ₂ SO ₃	0	3.37	20.5	3.6	> 1000	69	282	0	660	0.05

Es fällt ferner auf, daß die Ausfluß-Geschwindigkeit sehr stark nach der ersten Hypochlorit-Bleiche steigt. Man kann daraus folgern, daß eine die scheinbare Viscosität stark beeinflussende Faser-Substanz insbesondere durch die oxydierend wirkenden Reagenzien zerstört wird.

Zusammenfassend geht aus den Versuchen hervor, daß die Viscositäts-Erscheinungen bei den Nitrierungsprodukten in Aceton-Lösung in Abhängigkeit von der Reinigung der Fasern ganz ähnlich liegen wie bei den früher von Sakurada beschriebenen, sowie den neu hinzugefügten Versuchen an Kupfer-ammin-Lösungen. Über entsprechende Versuche an acetylierten Fasern soll später berichtet werden.

8. Folgerungen.

In Tabelle 8 sind die Werte für die vorangehend ermittelten Faser-Eigenschaften vergleichend zusammengestellt. Dabei ist für den Grad der Faser-Reinigung die von Björkman vorgeschlagene Permanganat-Zahl angegeben, da sie auch im vorliegenden Fall offenbar auf einen Faser-Bestandteil anspricht, der mit zunehmender Reinigung in steigendem Maße entfernt wird. Die mit der Reinigung stark sinkende Permanganat-Zahl beweist außerdem, daß im Verlauf der Reinigungs-Operationen keine gegen Permanganat unter den Versuchs-Bedingungen empfindlichen Substanzen gebildet werden⁶⁴⁾.

Aus Tabelle 8 geht hervor, daß die Faser-Eigenschaften wesentlich vom Reinheitsgrad der Fasern abhängen. Dabei erfolgt die Änderung der Eigenschaften der Fasern nicht

⁶⁴⁾ Glykose zeigte unter denselben Versuchs-Bedingungen eine Permanganat-Zahl von 10. Aus Gründen die in B. 63, 1922 [1930] angegeben sind, legen wir auf den Vergleich mit Glykose keinen besonderen Wert. Da aber von anderer Seite immer wieder in ähnlichen Fällen auf das Verhalten der Glykose hingewiesen wird, soll dieser Vergleich auch im vorliegenden Fall nicht unterdrückt werden. In diesem Zusammenhang ist es auch nicht uninteressant, daß die Kupfer-Zahlen trotz der verschiedenen Viscositäten der Präparate für alle Präparate praktisch gleich sind. Viscosität und Kupfer-Zahl sind keine parallel gehenden Eigenschaften.

⁶⁵⁾ Berechnet aus Tabelle 5, analog den Angaben in Tabelle 7. ⁶⁶⁾ vgl. Tabelle 7.

im gleichen Sinne. Während die scheinbare Viscosität der Lösungen mit zunehmendem Reinheitsgrad außerordentlich stark abnimmt (Abnahme der Ausfluß-Geschwindigkeit um über 2 Zehnerpotenzen) und parallel damit die Anomalien der Viscosität gegenüber dem Hagen-Poiseuilleschen Strömungsgesetz weitgehend verschwinden, bleibt die Krystallit-Größe in Richtung der Faser-Achse scheinbar unverändert, während sie quer dazu größer wird. Demgegenüber weist die Reißlänge in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad ein Optimum auf, das nach der Einwirkung verd. Natronlauge beobachtet wird.

Viscosität, Krystallit-Größe und Faser-Festigkeit werden bei Erörterung über die Cellulose-Konstitution deshalb oft herangezogen, weil sich einerseits durch sie die Cellulose von den ihrer Konstitution nach bekannten Zuckern oder zucker-ähnlichen Stoffen unterscheidet, und man daher in diesen Eigenschaften gern einen Ausdruck für die konstitutive Verschiedenheit der Cellulose von den bekannten Zuckern sucht, andererseits die Bestimmung von Eigenschaften, die zur Behandlung von Konstitutions-Fragen a priori geeigneter erscheinen, wie Löslichkeit und osmotisches Verhalten, sowie die Charakterisierung durch Abbauprodukte^{66a)} auf grundsätzliche Schwierigkeiten zu stoßen scheint.

Aus der Vorstellung großer Moleküle wird in diesem Sinne gefolgert, daß abnehmende Viscosität einem Abbau der Moleküle parallel geht (Staudinger) und eine Verkleinerung der Micelle zur Folge hat (Meyer und Mark). In gleicher Weise sollen auch Molekül-Verkleinerung und Festigkeits-Abnahme parallel gehen. Die vergleichende Betrachtung der Tabelle 7 zeigt aber, daß diese Eigenschaften, soweit sie sich nach den zur Verfügung stehenden Methoden quantitativ fassen lassen, nicht in einem einer derartigen Vorstellung entsprechenden Zusammenhang stehen.

Versucht man trotzdem, den in Tabelle 8 aufgezeigten Zusammenhang zwischen Viscosität, Krystallit-Größe und Faser-Festigkeit im Sinne dieser Vorstellungen zu deuten, so kommt man zu der Folgerung, daß die verwendeten Reinigungsmethoden einen außerordentlich weitgehenden Ketten-Abbau hervorrufen, der in der röntgenographischen Bestimmung der Krystallit-Größe nicht zum Ausdruck kommt. Dank den großen Bemühungen der Studien-Kommission der Amerikanischen chemischen Gesellschaft, sowie Erich Schmidts und seiner Mitarbeiter, Reinigungs-Methoden zu schaffen, die die Cellulose-Substanz unverändert lassen, stehen Vorschriften für die Faser-Reinigung zur Verfügung, die allgemein anerkannt sind, und nach denen auch bei der vorliegenden Untersuchung gearbeitet wurde. Demgegenüber scheinen doch wohl recht große Bedenken gegen die Folgerung⁶⁷⁾ zu bestehen, daß infolge dieser Reinigungs-Methoden ein derartig weitgehender Abbau der Cellulose erfolgt, wie er dann gemäß dem Abfall der Viscosität angenommen werden müßte.

Eine wesentlich näherliegende Erklärung der aus Tabelle 8 hervorgehenden Abhängigkeit der Faser-Eigenschaften vom Reinheitsgrad der Fasern ist vielmehr die, daß die Faser-Eigenschaften nicht in dem erwarteten Zusammenhang mit der Konstitution der Cellulose stehen. Für diese Annahme kann man als beachtenswertes Argument heranziehen, daß der Abnahme der Viscosität eine erhebliche Abführung von Faser-Substanz gegenübersteht, die nach dem überzeugenden morphologischen Bild zwischen

^{66a)} Man vergl. dazu F. Micheel, A. 456, 69 [1927]; B. Helferich u. St. Böttger, A. 476, 150 [1929]. ⁶⁷⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 3153 [1930].

den Micellarreihen liegen bzw. die Faser als Lamelle umgeben, und die sich gegen Permanganat anders verhalten als die aus der schonenden Reinigung hervorgehenden Fasern. Bei dieser Betrachtungsweise sind die Viscositäts-Erscheinungen und die Faser-Festigkeit weniger von der Größe der im Röntgen-Bild in Erscheinung tretenden Faser-Krystallite abhängig als vielmehr von den Substanzen der Fasern, die sich im Röntgen-Bild kaum merklich oder nur indirekt äußern, und die bei der Reinigung entfernt werden.

Diese Deutung der Faser-Eigenschaften schließt sich zwanglos der Vorstellung an, die in den letzten Jahren auf Grund morphologischer Untersuchungen und auf Grund einer Untersuchung des Quellungs-Mechanismus gegeben worden ist, nach der die Cellulose-Krystallite, bzw. eine mehr oder weniger große Anzahl von ihnen, durch die bei der Reinigung entfernbaren Faser-Substanzen, z. B. in Form von dünnen Häuten, umgeben sind, die einerseits die Festigkeit der Fasern und andererseits die in theoretischer Beziehung noch völlig unklaren anomalen Viscositäts-Erscheinungen der „Lösungen“ bedingen. Bei einer derartigen Deutung der Faser-Eigenschaften sehen wir ausdrücklich davon ab, die Konstitution der Cellulose mit solchen Eigenschaften der gewachsenen Faser in Zusammenhang zu bringen, mit denen sie offenbar nichts oder nur sehr wenig zu tun hat. In diesem Sinne weist die aufgezeigte Abhängigkeit der Faser-Eigenschaften vom Reinheitsgrad erneut⁸⁸⁾ darauf hin, daß der Erfolg der Bemühungen, die Konstitution der Cellulose einer endgültigen Klärung zuzuführen, in erster Linie von den präparativen Fortschritten abhängt, die bei ihrer Reindarstellung erzielt werden.

62. Isobel Agnes Smith: Über das optisch aktive Mandelsäurenitril.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews University.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1930.)

Die asymmetrische Synthese des *d*-Mandelsäurenitrils durch Einwirkung von Emulsin auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure wurde von Rosenthaler¹⁾ erfolgreich durchgeführt. Das bei dieser wichtigen Reaktion entstandene Nitril war ein Öl, durch dessen Hydrolyse mittels Salzsäure zu *l*-Mandelsäure der Beweis erbracht wurde, daß das *d*-Nitril konfigurativ der *l*-Säure zugehört. Eine analytische Trennung hatte indessen stattgefunden, da das direkt bei der Hydrolyse entstandene Produkt 2-mal aus Benzol umkrystallisiert wurde, und es ist deshalb nicht sicher, ob Rosenthaler tatsächlich das optisch reine Nitril in Händen gehabt hat. Jedenfalls muß der durch das Emulsin bewirkten asymmetrischen Synthese recht beträchtlich gewesen sein, mit anderen Worten, es kann nur eine geringe Menge des *l*-Nitrils in dem synthetischen Produkt vorhanden gewesen sein, weil anderenfalls die Isolierung der *l*-Mandelsäure nicht so leicht erreicht worden wäre. Unglücklicherweise sind die von Rosenthaler angegebenen polarimetrischen Daten unzulänglich, so daß die Werte für das spezifische Drehungsvermögen seines Nitrils unbestimmt geblieben sind.

⁸⁸⁾ K. Hess, Chemie d. Cellulose, S. 3, 323 [1928].

¹⁾ Biochem. Ztschr. 14, 238 [1908].