

191. Max Ulmann und Kurt Hess: Über den Einfluß von morphologischer Struktur und Gitterbauzustand auf die Reaktions- und Aktivitätseigenschaften der Cellulose (System Cellulose-HCl flüssig).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 19. Juli 1941.)

Über den Einfluß von Sekundärstrukturen (morphologische Strukturen) und Gitterzustand (native Cellulose, Hydratcellulose, gittergestörte Cellulose) bei natürlichen und künstlichen Fasern auf den Ablauf von chemischen Reaktionen ist bisher nur wenig bekannt. Trotzdem niemand darüber im Zweifel sein dürfte, daß die genauere Kenntnis derartiger Einflüsse für zahlreiche Fragen der Faserstoffchemie von erheblicher Bedeutung wäre, wird man an ihre systematische Untersuchung nur zögernd herangehen, da nur wenige Reaktionen in Frage kommen, bei denen diese Faktoren bei der Reaktion so konstant bleiben, daß ihr Einfluß deutlich hervortritt. Umgekehrt ist zu erwarten, daß sich bei einer geeigneten Reaktion aus ihrem Ablauf Folgerungen für Sekundärstrukturen ergeben können, für deren Vorliegen neben den bekannten, jedoch von verschiedener Seite als mehrdeutig betrachteten Quellungserscheinungen die neuesten elektronenmikroskopischen Ergebnisse¹⁾ wichtige Anhaltspunkte gegeben haben.

Es hat sich gezeigt, daß in dem unlängst von K. Hess und M. Ulmann²⁾ kinetisch näher untersuchten Celluloseabbau mit flüssiger Chlorwasserstoffsäure bei Abwesenheit von Wasser eine geeignete Reaktion vorliegt, bei der die in Frage stehenden Faktoren im Verlauf der Reaktion keinen unkontrollierbaren Veränderungen unterworfen sind, indem die Cellulose bei Berührung mit flüssigem HCl Quellung nicht zu erkennen gibt und da Vorversuche gezeigt haben, daß der einmal gegebene Gitterzustand — von der chemischen Reaktion abgesehen — durch flüssige Chlorwasserstoffsäure nicht geändert wird.

Schon die zeitliche Verfolgung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von flüssigem HCl auf Ramiefasern hatte Hinweise auf strukturelle Eigentümlichkeiten der Cellulose ergeben. Einen weitergehenden Einblick in die Strukturverhältnisse der Cellulose erhält man durch Vergleich der HCl-Reaktion bei mechanisch unbehandelten Fasern mit der bei gemahlenem Material.

In einer vorangehenden Untersuchung¹⁾ ist durch elektronenmikroskopische Aufnahmen und durch Röntgen-Versuche nachgewiesen worden, daß Cellulosefasern beim Mahlen in der Schwingmühle³⁾ Änderungen erleiden, die erstens in einer mechanischen Zertrümmerung des Fasergefüges bis zu den Grundfibrillen, zweitens auf einer Störung des Gitters und drittens, nach dem Viscositätsabfall beurteilt, in einem Bruch der Moleküle bestehen. Die zunächst gestreckt auftretenden Grundfibrillen erleiden bei fortschreitender Mahldauer eine Kräuselung, wodurch sie zu Sekundärteilchen verfilzen und weitgehend zu Klumpen zusammengeschlagen werden. Die Gitterstörung in den kohärenten Bereichen der Grundfibrillen läßt sich durch kurze Behandlung mit Wasser wieder rückgängig machen, wobei aber nicht das Gitter der natürlichen Cellulose zurückgebildet wird, sondern Hydratcellulose entsteht.

¹⁾ K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, Ztschr. physik. Chem. [B] **49**, 67 [1941]; E. Kuhn, Melliand Textilber. **22**, 249 [1941].

²⁾ B. **74**, 119 [1941].

³⁾ Modell „Vibratom“ der Firma Siebtechnik G. m. b. H., Mülheim-Ruhr.

Im folgenden wird untersucht, welchen Einfluß die durch den Mahlvorgang hervorgerufenen Änderungen auf den Ablauf der HCl-Reaktion ausüben. Zu diesem Zweck wurden die Zeit-Umsatz-Kurven für natürliche Fasern (Ramie) mit denen des schwinggemahlten und des nach der Mahlung durch 1-stdg. Kochen in Wasser rekrystallisierten Präparates miteinander verglichen.

Beschreibung der Versuche.

Bei der Umsetzung von Ramiefasern mit flüssigem HCl erhält man Reaktionskurven (vergl. Kurve 1 in Abbild. 1), die sich bis zu 66% Umsatz durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)\frac{l}{l}$$

wiedergeben lassen⁴⁾, worin l den Diffusionsweg des HCl an den Reaktionsort und $(a-x)$ die nicht umgesetzte Cellulosemenge zur Zeit t bedeutet. Der Diffusionsweg l kann durch $K'\sqrt{t}$ wiedergegeben werden, so daß sich die Reaktionskonstante nach

$$K = \frac{1}{2} \sqrt{t} \cdot \ln a / (a-x)$$

bestimmen läßt.

Gegen Ende der Reaktion, nach 66% Umsatz, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum stark an. Es wurde in Betracht gezogen, daß diese Erscheinung „möglicherweise mit dem Zusammenbruch der Faserstruktur zusammenhängt“.

Zum Vergleich des Umsatzes der mechanisch unbehandelten Ramiefaser mit dem Umsatz bei den schwinggemahlten Fasern wurde das nach 24 Stdn. Mahlwirkung erhaltene Mahlgut in gleicher Weise, wie es früher für die Fasern beschrieben worden ist, bei 0° mit flüssigem HCl bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit im Druckrohr umgesetzt (Reaktionsintervall 0—40 Stdn.).

Tafel 1.

Einwirkung von flüssigem HCl auf gemahlene Cellulose. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in % Ausgangsmaterial in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Versuchsdauer in Stdn.	Reaktionsprodukt (Red.-Wert = 52%)	In Wasser kolloid lösliche Cellulose	Rückstand
2	22.74	22.35	54.91
5	36.78	25.07	38.15
10	47.94	25.35	26.71
14	54.12	25.47	20.41
15	56.08	—	—
17	58.29	24.87	16.85
18	62.28	25.06	12.66
19	67.09	26.30	6.62
20	71.40	18.75	9.84
21	72.53	17.06	10.41
25	77.88	11.70	10.43
30	86.50	5.89	7.60
40	98.48	0.65	0.84

⁴⁾ M. Watanabe, Kolloid-Ztschr. **32**, 320 [1923].

Gegenüber den ungemahlten Fasern beobachtet man bei dem Mahlprodukt insofern eine Abweichung (vergl. Tafel 1), als bei der Aufnahme des Reaktionsgemisches nach dem Abdunsten von überschüssigem HCl in Wasser nicht nur das wasserlösliche reduzierende Kohlenhydrat (Reaktionsprodukt) in Lösung geht, sondern auch ein Teil der nicht umgesetzten Cellulose. Infolge des Auftretens dieses wasserlöslichen Celluloseanteils ließ sich die Menge des Reaktionsproduktes nicht wie im Fall der Fasern durch einfache Differenz-Bestimmung, Ausgangsmaterial abzüglich der in Wasser unlöslichen Menge, ermitteln, sondern der Bestimmung wurde der Reduktionswert zugrunde gelegt. Wie aus der Reduktionswert-Bestimmung des bei vollständigem Umsatz des Mahlproduktes gewonnenen wasserlöslichen Kohlenhydrats folgt (Red.-Wert = 51.6%), handelt es sich im Falle der gemahlten Faser um ein Reaktionsprodukt derselben Zusammensetzung wie bei den unbehandelten Fasern. Bei der Bestimmung der Menge des gebildeten löslichen Kohlenhydrates aus dem Reduktionswert bei unvollständigem Umsatz wird vorausgesetzt, daß die lösliche Cellulose keinen Reduktionswert besitzt bzw. ein gegebenenfalls vorhandener geringer Reduktionswert vernachlässigt werden kann.

Der Reduktionswert wurde sowohl nach Bertrand als auch nach Willstätter-Schudel bestimmt, wobei die Werte nach Bertrand stets etwas höher lagen (vergl. Tafel 2).

Tafel 2.

Vergleichsweise Bestimmung des Reduktionswertes des aus Cellulose gewonnenen wasserlöslichen Kohlenhydrates in % Glucose.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6
Nach Bertrand	35.1	42.5	42.8	43.0	46.2	35.0
Nach Willstätter-Schudel	32	39	41	41	43	33

Da die nach Willstätter-Schudel bestimmten Werte etwas streuen, sind die Reaktionskurven auf Grund der Werte nach Bertrand ermittelt worden.

Um auch den Einfluß der Rekrystallisation auf die Reaktionsgeschwindigkeit kennenzulernen, wurde in gleicher Weise die Umsetzungskurve für das krystallisierte Mahlprodukt bestimmt (vergl. Tafel 3). Die Rekrystallisation

Tafel 3.

Einwirkung von flüssigem HCl auf rekrystallisiertes Mahlprodukt. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in % Ausgangsmaterial in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Versuchsdauer in Stdn.	Reaktionsprodukt (Red.-Wert = 52 %)	In Wasser kolloid lösliche Cellulose	Rückstand
5	21.72	4.64	72.62
10	34.37	4.56	60.05
15	36.74	8.43	53.82
17	40.03	7.92	51.03
20	53.13	10.50	35.81
40	72.98	7.62	18.40
62	88.39	9.91	0.70
76	91.46	7.23	0.28

erfolgte durch 1-stdg. Kochen der wäßr. Suspension, wonach die Substanz zur Vermeidung von Verlusten (beim Erhitzen des Mahlproduktes in Wasser gehen etwa 3% Substanz in Lösung) von Wasser nicht durch Filtration, sondern durch direktes Eindunsten und Trocknen bei 105° getrennt wurde.

Um zu prüfen, inwieweit durch diese Behandlung neben der Rekrystallisation auch noch andere Änderungen, wie insbesondere Oberflächenveränderungen infolge „Verhornung“, von Einfluß auf die Reaktionskurven sind, wurde ein Vergleichsversuch an rekrystallisiertem Material, das ohne Erhitzen durch Filtrieren und nachfolgende Behandlung mit Alkohol und Äther entwässert worden war, durchgeführt. Dabei ergab sich gemäß Tafel 4 Übereinstimmung im Umsetzungsgrad mit dem bei 105° getrockneten wasserfeuchten Material.

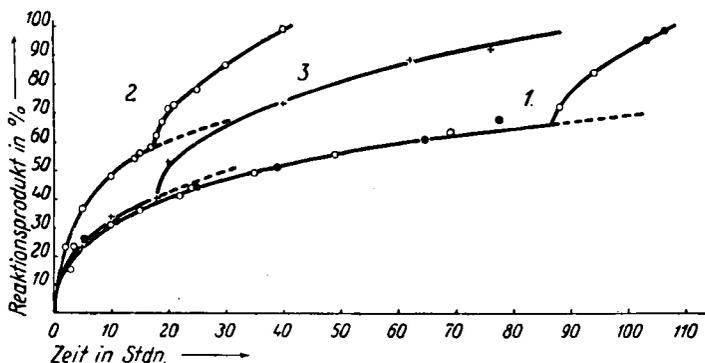
Tafel 4.

Vergleich der Reaktion von verschieden entwässertem Material. Reaktionsdauer 20 Stdn.

Art der Entwässerung und Trocknung	% Reaktionsprodukt
Ohne Filtrieren eingedunsten, bei 105° getrocknet	53.13
Filtriert, mit Alkohol und Äther entwässert, bei 105° getrocknet	52.67

Folgerungen.

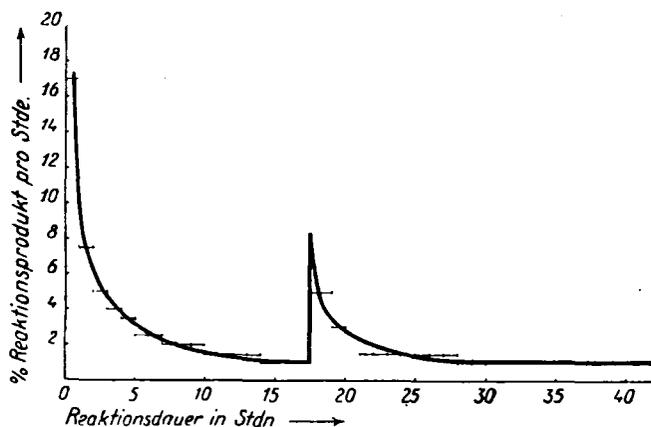
Einfluß von Mahlung und Rekrystallisation auf die Reaktionskurve: In Abbild. 1 sind die Reaktionskurven für die unbehandelte Ausgangsfaser (Kurve 1), gemahlene Ramie (Kurve 2) und das rekrystallisierte Mahlprodukt (Kurve 3) vergleichend zusammengestellt. Aus dem Ver-



Abbild. 1. Der Reaktionsverlauf im System Cellulose—HCl (0°); 1 = Ramiefaser (○ = Versuche bei 20°, ● = extrapoliert nach Versuchen bei -15°, +15° und +20°), 2 = Mahlprodukt, 3 = rekrystallisiertes Produkt.

gleich von Kurve 1 und 2 geht hervor, daß der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei dem schwinggemahlenen Produkt dem Verlauf der Umsetzung der mechanisch nicht behandelten Fasern entspricht. Wie beim mechanisch unbehandelten Fasermaterial zeigt der Reaktionsverlauf auch beim Mahlprodukt nach einiger Zeit einen sprunghaften Anstieg der Geschwindigkeit,

die zunächst gleichförmig abnimmt, um dann bis zur Beendigung der Reaktion konstant zu bleiben (vergl. Abbild. 2). Ebenso wie bei der ungemahlene Faser läßt sich die Reaktionskurve des Mahlproduktes bis zu dem sprunghaften Anstieg durch die oben erwähnte Gleichung für monomolekulare



Abbild. 2. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der gemahlene Ramiefaser mit der Zeit.

Reaktionen und ein Zusatzglied für den Diffusionsvorgang darstellen. Wie die Tafel 5 zeigt, errechnet sich für die Reaktionskonstante ein Wert von 0.103 gegenüber 0.058²⁾ bei un behandelter Ramie. Durch den Mahlvorgang ist also etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit eingetreten.

Tafel 5.

Die Reaktionskonstante K des Mahlproduktes (Abbild. 1, Kurve 2).

t in Stdn.	x	(a-x)	K	t in Stdn.	x	(a-x)	K
2	22.74	77.26	0.0912	18	62.28	37.72	0.1148
5	36.78	63.22	0.1025	19	67.09	32.91	0.1275
10	47.94	52.06	0.1032	20	71.40	28.60	0.1399
14	52.12	45.88	0.1041	21	72.53	27.47	0.1409
15	56.05	43.95	0.1061	25	77.88	22.12	0.1508
17	58.29	41.71	0.1060	30	86.50	13.50	0.1827
				40	98.48	1.52	0.3308

Beim Mahlprodukt beginnt der erneute Reaktionsanstieg, nachdem 58% des Ausgangsmaterials umgesetzt sind, also etwas früher als im ersten Fall, wo dieser Punkt bei 66% liegt. Vergleicht man die Reaktionszeiten, so sieht man, daß das durch die einfache Gleichung darstellbare Kurvenstück beim Mahlprodukt nach etwa 17 Stdn. gegenüber etwa 87 Stdn. bei den Fasern endet.

Reversibler Einfluß: Durch Rekrystallisation (Abbild. 1, Kurve 3) erniedrigt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in dem durch die Reaktions-

gleichung erfaßbaren Gebiet wieder fast auf die Höhe der mechanisch un-
behandelten Fasern (Reaktionskonstante = 0.060, vergl. Tafel 6). Die durch
den Mahlvorgang bedingten Veränderungen sind also in diesem Gebiet mit
der Einschränkung reversibel, daß bei dem rekrystallisierten Präparat die
Reaktionsgleichung nur bis zu einem Umsatz von 40% Gültigkeit hat (gegen-
über 66% bei der ursprünglichen Faser).

Tafel 6.

Die Reaktionskonstante K des rekrystallisierten Mahlproduktes
(Abbild. 1, Kurve 3).

t in Stdn.	x	(a—x)	K	t in Stdn.	x	(a—x)	K
5	21.72	78.28	0.05726	20	53.13	46.87	0.0847
10	34.37	65.63	0.06657	40	72.98	27.02	0.1034
15	36.74	63.26	0.05911	62	88.39	11.61	0.1367
17	40.03	59.97	0.06199	76	91.46	8.54	0.1410

Die Reversibilität der Reaktionsgeschwindigkeit durch Rekrystallisation
im Gebiet bis zum erneuten Anstieg beweist, daß die Erhöhung der Reaktions-
geschwindigkeit durch den Mahlvorgang nicht durch die beim Mahlen erfolgte
Teilchenverkleinerung bzw. Oberflächenvergrößerung verursacht ist, sondern
durch die Gitterstörung, da eine Teilchenvergrößerung der Cellulose unter
den Rekrystallisationsbedingungen (Erhitzen in Wasser auf 100°) wohl als
ausgeschlossen gelten muß. Vielmehr handelt es sich hier um eine mit der
Gitterdeformation im Zusammenhang stehende gesteigerte Reaktionsaktivität
der Cellulose, wie sie z. B. bei verschiedenen anorganischen Stoffen nach mecha-
nischer Behandlung wiederholt nachgewiesen worden ist⁵⁾.

Irreversibler Einfluß: Schwieriger ist die durch den Mahlvorgang
bedingte irreversible Änderung in der Faser zu beurteilen. Es dürfte wohl
kein Zweifel darüber bestehen, daß der erneute Reaktionsanstieg in allen drei
behandelten Fällen gleicher Natur ist, da es sich bei allen drei Reaktionskurven
um ein und dieselbe chemische Reaktion handelt. Die Erhöhung der Ge-
schwindigkeit im Verlaufe der Reaktion kann daher nur verstanden werden,
wenn man annimmt, daß bei dem betreffenden Umsatzgrad Umstände auf-
treten, die vorher nicht wirksam waren.

Die sprungweise Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Cellulose-
HCl-Reaktion, von der ab die einfache Reaktionsgleichung nicht mehr gilt,
weist auf eine plötzliche Änderung der Reaktionsbedingungen hin, derzufolge
ein erneuter Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit einsetzt. Hierfür kommen
zwei Möglichkeiten in Frage: ein vorzeitiger Zusammenbruch der reagierenden
Micelle oder durch das natürliche Wachstum bedingte Strukturen, wie z. B.
reaktionsträgere Schichten, die im Verlaufe der Reaktion eine Beeinflussung
erfahren.

⁵⁾ Vergl. J. A. Hedvall, *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*, Leipzig 1938, S. 127;
G. Tammann, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **233**, 286 [1937]; C. Kröger, *Ztschr.
anorgan. allgem. Chem.* **227**, 376 [1936].

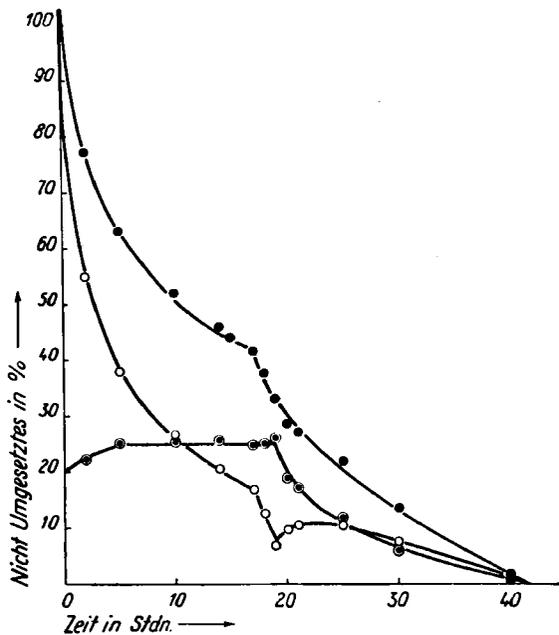
Legt man auch der vorliegenden Reaktion die bei zahlreichen Cellulose-Umsetzungen erwiesene micellarheterogene Reaktionsweise⁹⁾ zugrunde, bei der die Reaktion an der Oberfläche der Micelle einsetzt und in das Innere nach Maßgabe der Diffusion des HCl zum Reaktionsort hin fortschreitet, dann kann man sich von dem vorzeitigen Zusammenbruch der Micelle ein anschauliches Bild machen. Beim Überschreiten einer gewissen Dicke der Reaktionsschicht werden die statischen Verhältnisse der Micelle soweit gestört, daß ihr Aufbau zusammenbricht, wobei sowohl die angegriffene Schicht (Bildung von Spalten und Rissen) als auch der noch unangegriffene Gitterbereich (Störung des Gitters) in Mitleidenschaft gezogen wird. Infolge eines derartigen Zusammenbruchs gelangt HCl beschleunigt an den Reaktionsort.

Mit der Annahme eines vorzeitigen Zusammenbruches des Gitters würde das Ergebnis der röntgenographischen Verfolgung der Reaktion bei der natürlichen Faser nicht im Widerspruch stehen. Während nämlich in dem Röntgen-Diagramm des unmittelbar nach dem Abdunsten des HCl erhaltenen Reaktionsproduktes bis zu einem Umsatz von 50% die scharfen Röntgen-Interferenzen der Cellulose auftreten, verbreitern sich die Interferenzen oberhalb dieses Umsatzgrades, um schließlich nach 66% Umsatz, d. h. in dem Gebiet des Wiederanstiegs der Reaktionsgeschwindigkeit, zu verschwinden (die Diagramme ähneln denen eines amorphen Körpers). Das Fehlen der Interferenzen in dem Gebiet oberhalb 66% Umsatz würde einen Zusammenbruch des Gitters in diesem Bereich bestätigen. Daß in diesem Reaktionsbereich noch Cellulose vorhanden ist, geht aus dem Röntgen-Diagramm des mit Wasser ausgewaschenen und getrockneten unlöslichen Rückstands hervor, der nunmehr die Interferenzen der Hydratcellulose zeigt. Offenbar haben sich die gittergestörten Bereiche der natürlichen Cellulose durch die Behandlung mit Wasser in ähnlicher Weise zu Hydratcellulose wiedergeordnet, wie es bei den Mahlprodukten natürlicher Fasern nach der Behandlung mit Wasser nachgewiesen worden ist. Berücksichtigt man aber, daß die Unstetigkeit in der Reaktionskurve auch bei den durch Mahlung stark gittergestörten Faserpräparaten, und zwar fast bei demselben Umsatzgrad (bei 58% statt 66% Umsatz) auftritt, dann wird doch sehr wahrscheinlich, daß für diesen Knick in der Reaktionskurve noch ein anderer Umstand in Betracht zu ziehen ist. Die Erscheinung wird durch die Annahme von reaktionsträgen Schichten (Hautsystemen) in der Faser verständlich, die reaktionsfähigere Substanzbereiche einschließen, etwa in dem Sinne, daß die reaktionsträgeren Schichten, die für flüssiges HCl durchlässig sind, erst in einem späteren Zeitpunkt zerstört werden. Dabei bleibt zunächst unentschieden, ob die reaktionsträgeren Schichten an der Oberfläche der Grundfibrillen liegen, oder kleinere Einheiten in den Grundfibrillen umschließen.

Im Rahmen beider Betrachtungsweisen ist zu beachten, daß die erneute Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft auftritt. Dies bedeutet, daß die in Betracht gezogenen Vorgänge sich jeweils gleichzeitig an sehr zahlreichen Faserstellen abspielen, also im Falle des Gitterzusammenbruchs in einer Vielzahl von Micellen und im Falle widerstandsfähigerer Schichten bzw. Häute an sehr zahlreichen Stellen dieses Systems.

⁹⁾ K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physik. Chem. [B] 15, 157 [1931].

Gitterstörung und wasserlösliche Cellulose: In dem gemahlene Produkt treten im Gegensatz zu den unbehandelten Ausgangsfasern neben dem wasserlöslichen reduzierenden Kohlenhydrat noch wasserlösliche Anteile auf, die nach Isolierung (Eindunsten der wäßrigen Lösung und Wiederaufnahme in Wasser, wobei dieser Anteil ungelöst zurückbleibt) und Trocknung das Röntgen-Bild der Hydratcellulose zeigen und die sich damit als kolloidal in Lösung gegangene Cellulose erweisen. Derartige Anteile sind auch in den rekristallisierten Präparaten vorhanden. Ihre Menge hat aber gegenüber dem nicht rekristallisierten Mahlprodukt stark abgenommen. Gemäß Abbild. 3 bleibt die Menge an kolloidal löslicher



Abbild. 3. Nicht Umgesetztes (●) bei der Reaktion gemahlene Ramie-HCl in Abhängigkeit von der Zeit (0°); ○ = Rückstand, ⊙ = in Wasser kolloidal lösliche Cellulose.

Cellulose in Höhe von 25% bis zu einer Reaktionsdauer von 19 Stdn. praktisch konstant, um dann mit fortschreitender Reaktion abzunehmen. Der Zeitpunkt, an dem der Abbau der löslichen Cellulose beginnt, liegt etwas später als der Zeitpunkt, an dem bei dem Mahlprodukt der Wiederanstieg der Reaktionsgeschwindigkeit einsetzt (17 Stdn.). In dem rekristallisierten Präparat sinkt die Menge auf nur noch etwa 8% ab und bleibt ebenfalls in einem sehr weiten Reaktionsbereich (vergl. Tafel 3) konstant.

Das Auftreten der kolloidalen Anteile ist eine Folge der mechanischen Behandlung in der Schwingmühle, da derartige Anteile bei der unbehandelten Faser nicht auftreten und bei dem rekristallisierten Präparat zum größten Teil wieder verschwinden. Die Abnahme der Menge der kolloidlöslichen Anteile nach der Rekristallisation zeigt, daß diese bevorzugt aus gitterungeordneten Anteilen hervorgegangen sind. Die Beobachtung, daß die durch Schwing-

mahlung kolloidlöslich gewordenen Anteile, für die man eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit erwarten sollte, erst nach Auftreten der Reaktionsbeschleunigung, d. h. nach einem Umsatz von 66%, chemisch angegriffen werden, zeigt, daß diese Anteile in Faserbereichen liegen, die erst nach diesen Umsatzmengen in Reaktion treten können.

Schlußbetrachtung.

Aus den reaktionskinetischen Versuchen am System Cellulose-HCl flüssig ergibt sich, daß der Verlauf der chemischen Umsetzung von Cellulosefasern nur verstanden werden kann, wenn man den Einfluß von morphologischer Struktur und Gitterbauzustand auf die Reaktions- und Aktivitätseigenschaften der Cellulose berücksichtigt. Offenbar liegt bei der Reaktion Cellulose-HCl ein System vor, bei dem eine Abgrenzung von Zustandseinflüssen möglich ist, da in flüssigem, wasserfreiem HCl als Reaktionsmedium keine sekundären Änderungen der Struktur auftreten. Durch Vergleich der Reaktionskurve von Fasern mit denen von schwingemahlenen Präparaten und rekrystallisierten gemahlenen Präparaten lassen sich reversible Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit mit Gitterbauzuständen und irreversible Änderungen mit morphologischen Einflüssen in Zusammenhang bringen.

Aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen im Zusammenhang mit den röntgenographischen Feststellungen mußte gefolgert werden, daß durch die Schwingmahlung unabhängig voneinander die morphologische Struktur und die kohärenten Bereiche beeinflußt werden. Die reversible Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit beschränkt sich auf die Wirkung der Schwingmahlung auf die kohärenten Bereiche, während die irreversible Änderung sich auf die morphologische Struktur bezieht.

Der irreversible Teil der mechanischen Wirkung kann sich auf Grund der reaktionskinetischen Versuche dem Umfange nach nur auf geringfügige Änderungen der morphologischen Feinstruktur beziehen. Geht man von der Vorstellung individueller Micellen oder von der Annahme umschließender reaktionsträger Schichten aus, so bedeuten diese nur geringfügigen Veränderungen der morphologischen Faserstruktur, daß Micellgröße und umschließende Bereiche durch den Mahlvorgang keine tiefgreifenden Änderungen erfahren haben. Eine derartige Folgerung würde die durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erschlossene Struktur der Mahlprodukte verständlich machen, die gezeigt haben, daß trotz der weitgehenden Änderungen in den inneren Bereichen die diesen übergeordneten Strukturelemente (Grundfibrillen) in ihrer äußeren Form überraschend gut erhalten geblieben sind und auch bei fortgesetzter Mahlwirkung nur verbogen werden. Die im System Cellulose-HCl beobachteten reaktionskinetischen Erscheinungen stehen somit mit der auf elektronenmikroskopischem Wege erschlossenen Mahlwirkung auf die Feinstruktur der Cellulosefasern in guter Übereinstimmung.

Der Chemischen Fabrik Löwenberg Dr. Warth u. Co. und insbesondere Hrn. Dr. Warth sei für Förderung dieser Arbeit bestens gedankt.