

10 cm³ der zu untersuchenden Lösung (entsprechend 0,2 g Öl) 192 γ Tocopherol. Der Gehalt des Öles an Tocopherol beträgt somit ca. 100 mg%. Die Gehaltsbestimmung nach der Dipyridyl-Methode ergab 140 mg%.

Allgemeine Bemerkungen.

In jedem Falle hat man sich zu überzeugen, ob Fluoreszenzauslöschung durch Begleitsubstanzen auftritt. Zu diesem Zwecke versetzt man Probelösung und Vergleichslösung nach Erreichen gleicher Fluoreszenzhelligkeit mit der gleichen Menge einer verdünnten Lösung des Tocopherol-Phenazinderivates in Methylalkohol. Die Intensitätsgleichheit muss erhalten bleiben, ansonst besteht teilweise Fluoreszenzauslöschung. In diesem Falle müssen die störenden Stoffe entfernt werden; in welcher Weise, ist von Fall zu Fall zu entscheiden. Bei der Bestimmung des Tocopherols im Serum bedient man sich zur Abtrennung des Phenazinderivates einer chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd.

Basel, Wissenschaftliche Laboratorien
der *F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G.*

29. September 1942.

150. Über die Durchdringbarkeit der Cellulosefasern

von A. Frey-Wyssling und H. Speich.

(9. X. 42.)

Die Durchdringbarkeit der Textilfasern spielt technisch eine wichtige Rolle für verschiedene Probleme der Färbbarkeit, der Beschwerung, der Faserveredelung (permutoiden Umwandlungen) usw. Es soll daher eine optische Methode mitgeteilt werden, die gestattet, zu entscheiden, ob eine Flüssigkeit in die Fasern eindringt (Imbibition) oder sie nur umhüllt (Immersion). Sie beruht auf dem Effekte der Stäbchendoppelbrechung.

1. Stäbchendoppelbrechung.

Da die Cellulosefasern Stäbchenmischkörper vorstellen, in deren submikroskopische Spalträume Flüssigkeiten eindringen können, zeigen sie den interessanten Effekt der Formanisotropie, d. h. ihre Doppelbrechung ist nicht konstant wie bei homogenen Krystallen, sondern sie ist eine Funktion des Brechungsvermögens vom Einlussmittel. Nach der Mischkörpertheorie von *Wiener* folgt diese Abhängigkeit einem hyperbolischen Gesetze; das heisst, wenn man in der graphischen Darstellung auf der Ordinate die gemessene Doppelbrechung und auf der Abszisse den Brechungsindex des

Imbibitionsmittels aufträgt, erhält man eine Hyperbel, die als Stäbchendoppelbrechungskurve bezeichnet wird. Die Kurve durchläuft ihr Minimum, wenn der Brechungsindex des Einschlussmittels n_2 gleich dem mittleren Brechungsvermögen n_1 des festen Bestandteiles des Mischkörpers ist. Die Stäbchendoppelbrechung ist in jenem Punkte Null und die Doppelbrechung, die dann übrigbleibt, wird daher als Eigendoppelbrechung bezeichnet, weil sie von der Anisotropie der Stäbchen herrührt, die den Mischkörper aufbauen.

Stäbchendoppelbrechungskurven von Cellulosefasern sind schon verschiedentlich aufgenommen worden (*Möhring*¹), *van Iterson*²)). Dabei wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass die Flüssigkeiten, die zu einer Reihe mit steigendem Brechungsvermögen zusammengestellt wurden, je nach ihrem Chemismus ganz verschieden in die Fasern eindringen; sondern es wurde angenommen, dass die Flüssigkeiten, die keine augenfällige Quellung der Fasern verursachen, ungefähr in gleichen Mengen in die Faser eindringen. Nach unseren Beobachtungen verändern jedoch verschiedenartige Einschlussflüssigkeiten die Optik der Fasern je nach ihrem Chemismus ganz verschieden (*Frey-Wyssling* 1936³)), so dass es angezeigt schien, die Stäbchendoppelbrechung mit Flüssigkeitsreihen von chemisch nah verwandten Verbindungen erneut zu untersuchen.

Da das Brechungsvermögen der Imbibitionsflüssigkeiten einen Bereich von 1,4 bis mindestens 1,6 beschlagen muss, ist es nicht leicht, solche Reihen aufzustellen. Immerhin gelang es, drei derartige Reihen für die Untersuchung heranzuziehen, nämlich

1. lipoide Flüssigkeiten (Lipoidreihe)
2. Aldehyde (Aldehydreihe)
3. Alkohole (Alkoholreihe)

wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist.

Als Untersuchungsobjekt wurden Ramiefasern gewählt. Die Fasern wurden 24 Stunden bei 20° C in die verschiedenen Flüssigkeiten eingelegt, und dann wurde der Gangunterschied mit dem Kompensator von *Berek* im Polarisationsmikroskop auf einem gläsernen Heiztisch gemessen. Das Temperierungswasser, das den Heiztisch stets auf 20° C hielt, durchströmte gleichzeitig das Refraktometer von *Abbé*, in welchem die Brechungsindices n_D der verwendeten Flüssigkeiten und Gemische bestimmt wurden. Die erhaltenen Werte beziehen sich auf den Schwerpunkt des weissen Lichtes ($\lambda = 550 \text{ m}\mu$).

Da die Dicke der Ramiefaser-Zellwände beträchtlich variiert und viel weniger genau gemessen werden kann, als die Gangunterschiede, bereitet die Dickemessung einige Schwierigkeiten. Um diesen zu ent-

¹) *Möhring, A.*, Koll.-chem. Beih. **23**, 172 (1926).

²) *v. Iterson, G.*, Chem. Weekblad **30**, 6 (1933).

³) *Frey-Wyssling, A.*, Helv. **19**, 900 (1936).

gehen, hat *Möhring*¹⁾ die gleiche Faser nacheinander mit den verschiedenen Flüssigkeiten imbibiert und unter der Annahme, die Dicke bleibe konstant, nur den Gangunterschied gemessen, der dann als relatives Mass für die Doppelbrechung verwendet wurde. Da jedoch bei ein und derselben Faser der Gangunterschied zufolge geringer Dickeschwankungen an verschiedenen Stellen unterschiedlich ausfällt und ausserdem leicht Quellungen auftreten, verzichten wir darauf, alle Messungen an der gleichen Faser durchzuführen, sondern wir griffen zur statistischen Methode. Bündelchen von über Phosphorpentoxyd getrockneten, gebleichten Ramiefasern (Kamm-

Tabelle 1.
Gesamtdoppelbrechung von Ramiefasern in verschiedenen
Einschlussflüssigkeiten bei 20° C:

Einschlussflüssigkeit	Brechungs- index: n_D^{20}	Doppelbrechung: $(n_a - n_o) \times 10^4$
Lipophile Flüssigkeiten:		
1. Amylbromid	1,4412	657 ± 2,85
2. Xylol	1,4924	661 ± 3,10
3. Toluol	1,4950	646 ± 3,24
4. Benzol	1,4998	660 ± 4,75
5. Chlorbenzol	1,5240	656 ± 3,38
6. Brombenzol	1,5600	659 ± 2,86
7. α -Bromnaphtalin	1,6576	655 ± 3,00
Aldehyde:		
8. Acetaldehyd ²⁾	1,3930	732 ± 3,86
9. Benzaldehyd	1,5464	664 ± 3,18
10. Salicylaldehyd	1,5718	684 ± 4,70
11. Zimtaldehyd	1,6178	747 ± 4,00
Alkohole:		
12. Äthylalkohol abs.	1,3630	572 ± 3,36
13. Amylalkohol	1,4080	740 ± 3,40
14. Glykol	1,4280	506 ± 2,00
15. Glycerin	1,4540	490 ± 1,97
16. Cyclohexanol	1,4640	693 ± 2,62
17. Benzylalkohol	1,5384	665 ± 2,15
18. Zimtöl-Nelkenöl	1,5886	700 ± 4,06
Stickstoffbasen:		
19. Methylanilin	1,5716	688 ± 2,92
20. Anilin	1,5846	699 ± 3,03
21. Chinolin	1,6210	747 ± 3,22

¹⁾ *Möhring, A.*, Koll.-chem. Beih. **23**, 172 (1926).

²⁾ Bei der Einbettung in Acetaldehyd weisen sehr viele Fasern quer verlaufende Risse auf, wie sie vom Karbonisationsprozess bekannt sind. Nur in seltenen Fällen blieben die verwendeten Ramiefasern unversehrt.

zug) wurden in die verschiedenen Flüssigkeiten gelegt und nach erfolgter Durchtränkung wurden so viele Fasern wie möglich durchgemessen. Die Dicke wurde so bestimmt, dass mit dem Mikrometer die ganze Breite der Faser und die Weite des Zellvolumens gemessen wurde. Die Differenz dieser beiden Werte ergibt die Summe der Dicke von Vorder- und Hinterwand, die vom Lichte durchlaufen werden muss. Da die Gangunterschiede der Ramiefasern höher sind (meist III. Ordnung) als der Messbereich des *Berek*-Kompensators, wurde ein Gipsplättchen Rot II in Subtraktionsstellung in den Strahlengang des Polarisationsmikroskopes eingeschaltet, und sein genau bekannter Gangunterschied jeweiligen den erhaltenen Werten zugezählt. Die Messung des Gangunterschiedes hat stets dort zu erfolgen, wo die Polarisationsfarbe über die ganze Breite des Zellumens gleichmässig erscheint. Solche Stellen sind zufolge der schwankenden Dicke der Zellwandung selten.

In Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Doppelbrechung von je 40 Messungen in den verschiedenen Flüssigkeiten zusammengestellt. Aus den mittleren Fehlern ist die Zuverlässigkeit der gefundenen Werte ersichtlich. Es zeigt sich nun ein überraschendes Ergebnis, das am besten aus der graphischen Darstellung (Fig. 1) erhellt: Während mit den Aldehyden und Alkoholen eine schöne Stäbchendoppelbrechungskurve erhalten wird, ordnen sich die Punkte der Lipoidreihe auf einer Geraden parallel zur x-Achse an. Das heisst, die lipoiden Flüssigkeiten erzeugen keinen Stäbchendoppelbrechungseffekt, und daraus muss geschlossen werden, dass sie nicht in die intermicellaren Hohlräume der Faser einzudringen vermögen!

Dies ist überraschend, weil man ja in der Mikrotechnik beständig Objekte in Benzol, Xylol oder Canadabalsam einbettet, um sie aufzuhellen, wobei der Eindruck erweckt wird, sie seien vom Einschlussmittel durchtränkt. Diese Flüssigkeiten sind denn auch stets bei der Prüfung cytologischer Objekte auf Stäbchendoppelbrechung verwendet worden, und es ist merkwürdig, dass ihr fehlendes Durchdringungsvermögen für hydrophile Gele stets übersehen worden ist. *Möhring* hat bei seiner Untersuchung allerdings festgestellt, dass Monobromnaphtalin nicht in die Ramiefaser einzudringen vermag; aber das war nicht der Grund, warum er Xylol, Toluol, Benzol usw. von seiner Flüssigkeitsreihe ausschloss, sondern weil er für seine Verdrängungsversuche mit Wasser und Glycerin mischbare Flüssigkeiten benötigte. Der Hauptgrund, warum das fehlende Durchdringungsvermögen der aromatischen Kohlenwasserstoffe bisher übersehen worden ist, liegt wohl darin begründet, dass der Brechungsindex von Xylol und Benzol (1,49 bis 1,50) ungefähr mit demjenigen der cytologischen Objekte übereinstimmt. Sie liefern daher Punkte in der Nähe des Minimums der Stäbchendoppelbrechungskurve, und in

jenem Gebiete lässt sich daher nicht entscheiden, ob eine Imbibition stattgefunden hat oder nicht.

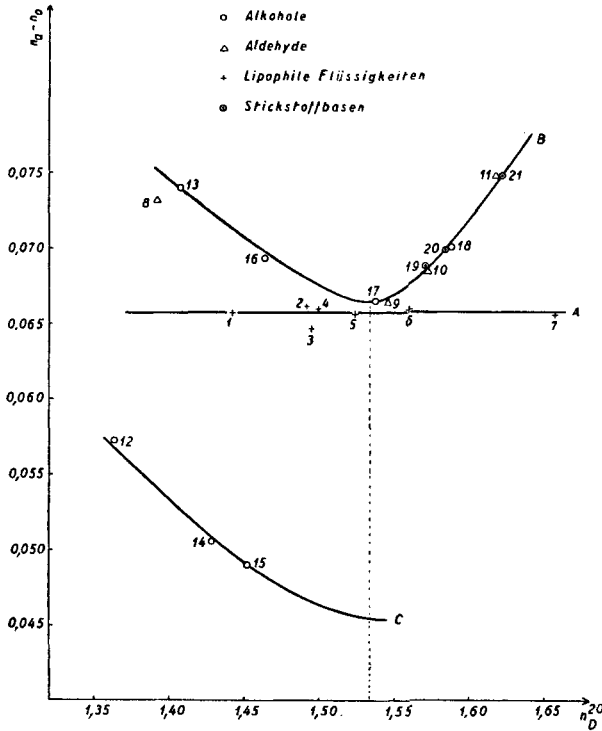


Fig. 1.

Stäbchendoppelbrechungskurven von Ramiefasern.

A in lipophilen Flüssigkeiten,

B in Aldehyden und einwertigen Alkoholen (unter Ausschluss von Äthylalkohol),

C in Äthylalkohol und mehrwertigen Alkoholen.

Die Zahlen geben die Nummern der Imbibitionsflüssigkeiten von Tabelle 1 an.

Ordinaten: Gesamtdoppelbrechung $n_a - n_0$,

Abzissen: Brechungsindex n_D^{20} der Imbibitionsflüssigkeiten.

Im Gegensatz zu den lipophilen Flüssigkeiten liefern Alkohole und Aldehyde eine ausgeprägte Stäbchendoppelbrechungskurve. Sie vermögen somit in die Faser einzudringen und das Intermicellarsystem zu durchtränken. Die geprüften Alkohole erzeugen deutlich zwei verschiedene Kurven, indem die einwertigen Alkohole (mit Ausnahme von Äthylalkohol) Punkte über der Doppelbrechungsgeraden der lipophilen Flüssigkeiten, Äthylalkohol und die mehrwertigen Alkohole (Glykol und Glycerin) dagegen tiefer liegende Werte liefern. Dieses Verhalten erinnert an die Verhältnisse, wie sie bei der Doppelbrechung der Stärkekörner gefunden worden sind (*Speich*)¹⁾, weshalb kurz ein Vergleich angestellt werden soll.

¹⁾ *Speich, H.*, Diss. E.T.H. Zürich 1941.

2. Vergleich mit der Doppelbrechung der Stärkekörner.

Bei analogen Durchtränkungsversuchen mit gereinigten und getrockneten Kartoffelstärkekörnern sind für die Doppelbrechung vier verschiedene Kurvenbilder gefunden worden, die in Fig. 2 dargestellt sind. Wie bei den Ramiefasern vermögen die lipophilen Flüssigkeiten nicht einzudringen, und die Stärkekörner weisen daher unabhängig vom Brechungsvermögen solcher Einschlussmittel stets dieselbe Doppelbrechung auf (Kurve A). Die Aldehyde liefern dagegen eine schöne Stäbchendoppelbrechungshyperbel (Kurve B). Die Alkohole erzeugen zwei verschiedene Hyperbeln, von denen diejenige der einwertigen Alkohole (unter Ausschluss des Äthylalkohols) in die Nähe der Aldehydkurve fällt, während Wasser, Äthylalkohol, Glykol, Glycerin und deren Wassergemische eine tief unten liegende, viel steilere Kurve liefern. Die verschiedenen Kurvenbilder konnten durch quantitative Quellungsmessungen der Stärkekörner in den verschiedenen Einschlussflüssigkeiten gedeutet werden. Nach der Stäbchendoppelbrechungsformel von *Wiener*¹⁾ fällt nämlich der Stäbchendoppelbrechungseffekt umso grösser aus, je ähnlicher die relativen Volumina der submikroskopischen Stäbchen und Zwischenräume des Mischkörpers sind. Durch die Quellung wird nun das relative Volumen der Hohlräume vergrößert, und die Kurve fällt steiler aus. Zugleich geht aber die Eigendoppelbrechung des Objektes zurück, da ja seine Dicke und somit der Lichtweg zunimmt. Die Kurven A bis D von Fig. 2. entsprechen nun vollkommen diesen Überlegungen. In den lipophilen Flüssigkeiten quellen die Stärkekörner überhaupt nicht (Kurve A), in den Aldehyden nur sehr wenig (Kurve B, flache Hyperbel), in den einwertigen Alkoholen etwas mehr (Kurve C, etwas steilere Hyperbel) und in der Reihe Wasser-mehrwertige Alkohole sehr stark (Kurve D, steile Hyperbel). Gleichzeitig sind die Fusspunkte der Stäbchendoppelbrechungskurven dem Quellungsgrade entsprechend nach unten verschoben.

Vergleichen wir nun diese Verhältnisse mit dem Befunde bei den Ramiefasern, so sind wir in der Deutung dadurch behindert, dass vorläufig keine quantitative Quellungsmessung an Ramiecellulose für die verwendeten Flüssigkeiten vorliegen. Immerhin kann man sagen, dass in Glykol und Glycerin eine ansehnliche Quellung stattfindet, so dass verständlich wird, dass jene Kurve in Fig. 1 (Kurve C) so viel tiefer liegt. Es fällt jedoch auf, dass sie nicht steiler verläuft als Kurve B; sie erscheint im Gegenteil flacher als der rechte Ast der Kurve B. Es liegen also Verhältnisse vor, die durch die *Wiener*'sche Mischtheorie nicht erklärt werden können, da jene ja fordert, dass mit zunehmender Ausweitung der intermicellaren Räume die Stäbchendoppelbrechungskurven steiler werden. Es

¹⁾ *Ambromn und Frey*, Das Polarisationsmikroskop. Leipzig 1926, S. 114.

kommt hier offenbar als zusätzlicher Effekt die Desorientierung des Micellagerüsts durch die Quellung in Betracht. Die Parallelisierung der submikroskopischen, anisotropen Stäbchen wird durch die Quellung in zunehmendem Masse gestört, und die Doppelbrechung nimmt dadurch ab. Bei den Stärkekörnern mit ihrer sphäritischen Struktur ist offenbar die Desorientierung weniger bedeutend, da die submikroskopischen Strukturelemente trotz der Quellung streng radial gerichtet bleiben, so dass die Stärkekörner in ihrem Aufbau unerwarteterweise einen stabileren Mischkörper vorstellen als die Cellulosefasern.

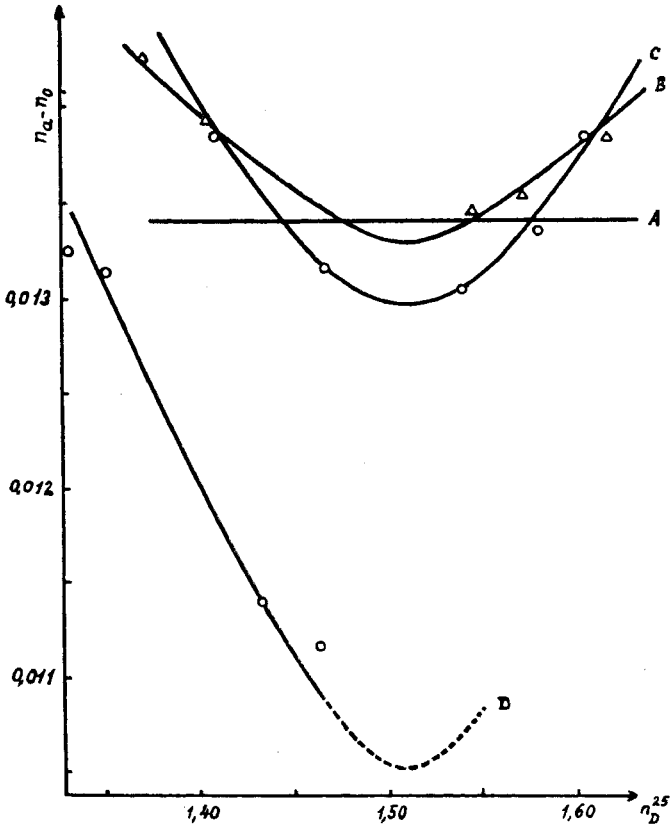


Fig. 2.

Stäbchendoppelbrechungskurven von Kartoffelstärkekörnern (n. Speich).

A in lipophilen Flüssigkeiten,

B in Aldehyden,

C in einwertigen Alkoholen (ohne Äthylalkohol),

D in Wasser, Äthylalkohol, Glykol, Glycerin und deren Gemischen.

Ordinaten und Abszissen wie Fig. 1.

Von besonderer Bedeutung ist die starke Asymmetrie der Stäbchendoppelbrechungskurve B in Fig. 1. Wie gezeigt worden ist

(*Frey-Wyssling*¹)), sollten bei der gewählten Darstellung die Kurven in bezug auf die Ordinate symmetrisch ausfallen. Bei den Doppelbrechungskurven der Stärke ist dies auch der Fall (Fig. 2). Wollte man bei der Ramiefaser die Quellung für die Asymmetrie der Kurve verantwortlich machen, müsste man annehmen, dass die Quellung z. B. in Zimtaldehyd oder Zimtalkohol stärker ist als in Acetaldehyd oder Amylalkohol, da ja der rechte Ast der Kurve steiler ansteigt. Dann könnte aber der Fusspunkt der beiden Hyperbeläste nicht zusammenfallen, sondern dieser müsste für die rechte Kurvenhälfte tiefer liegen als die linke. Ebenso ist es schwierig, sich die Asymmetrie durch Desorientierungseffekte zu erklären, da ja die Quellung in all jenen Flüssigkeiten sicher sehr gering bleibt.

Man muss daher annehmen, dass die eindringenden Flüssigkeiten die Optik des Mischkörpers nicht nur nach den Gesetzen der *Wiener*-schen Mischkörpertheorie verändern, sondern dass durch (gerichtete?) Adsorption zusätzliche Veränderungen der optischen Konstanten auftreten, wie dies bereits früher angedeutet worden ist (*Frey-Wyssling*²), vgl. auch *Vermaas*³). Es fällt auf, dass die Einschlussflüssigkeiten auf dem rechten Aste der Kurve B alles aromatische Verbindungen sind, die sich ja optisch stark von den aliphatischen unterscheiden, mit denen der linke Ast gewonnen worden ist. Es scheint uns wahrscheinlich, dass die kleinen Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden Ergebnis durch solche Veränderungen der Eigendoppelbrechung bewirkt sein könnten. Diese Feststellung ist insofern etwas entmutigend, als die vorliegende Untersuchung mit Reihen chemisch verwandter Flüssigkeiten gerade deshalb unternommen wurde, um es innerhalb jeder Reihe (Aldehyde, Alkohole usw.) mit gleichen Adsorptionsverhältnissen zu tun zu haben. Aber offenbar ist dieses Ziel nicht erreicht worden, da die chemische Konstitution von aliphatischen und aromatischen Aldehyden oder Alkoholen, die verwendet werden müssen, um eine genügend grosse Variation des Brechungsvermögens der Einschlussmittel zu erhalten, doch zu verschiedenartig ist, um sich bei der Adsorption gleich zu verhalten.

Einen besonderen Hinweis dafür, dass die Adsorption wohl eine Rolle spielt, liefern die drei verwendeten Stickstoffbasen Anilin, Methylanilin und Chinolin. Bei den Stärkekörnern sind Anilin und Chinolin nicht in das Gel eingedrungen, so dass in diesen Einschlussmitteln die Doppelbrechung die gleiche war, wie in den lipophilen Flüssigkeiten. Die Ramiefaser durchtränken sie jedoch und liefern für die Doppelbrechung Werte, die in Fig. 1 auf der Kurve B liegen (Punkte 19, 20, 21). Es ist ganz ausgeschlossen, dass es sich hier etwa

¹) *Frey-Wyssling, A.*, Koll. Z. **90**, 30 (1940).

²) *Frey-Wyssling, A.*, Helv. **19**, 900 (1936).

³) *Vermaas, D.*, Diss. Utrecht 1941; Z. physikal. Ch. [B] **52**, 131 (1942).

um einen Filtereffekt handelt, indem bei der Stärke z. B. für das Chinolin zu kleine intermicellare Räume vorhanden wären, die ihm den Eintritt verwehren würden; denn es dringen ja noch höher molekulare Farbstoffe mit Leichtigkeit in das Stärkekorn ein. Vielmehr muss man annehmen, dass die in der Cellulose vorhandenen Carboxylgruppen (*Schmidt*¹⁾) eine kräftige Adsorption dieser basischen Flüssigkeiten bewirken, so dass sie aus chemischen Gründen eintreten; während im Stärkekorn ohne vorhergehende Hydrolyse offenbar keine Säuregruppen frei liegen, die Anziehungskräfte auf diese Basen ausüben.

3. Eigendoppelbrechung und Doppelbrechungsausfall.

Es fragt sich nun, ob die lipophilen Flüssigkeiten nicht einzudringen vermögen, weil in den scharf getrockneten Ramiefasern die intermicellaren Räume durch Zusammenschluss der Stäbchen verschwunden sind, oder ob die Unbenetzbarkeit der submikroskopischen Kapillarenoberflächen hieran schuld ist. Optisch gelingt es, zu zeigen, dass in den Fasern, die von lipophilen Flüssigkeiten umschlossen sind, tatsächlich noch ein unsichtbares Hohlraumsystem vorhanden sein muss. Die Doppelbrechung, welche die Gerade A in Fig. 1 angibt, ist die Eigenanisotropie der ungequollenen Faser. Sie beträgt im Mittel aus den Messungen in den verschiedenen lipoiden Flüssigkeiten 0,0657 für den Schwerpunkt des weissen Lichtes ($\lambda = 550 \text{ m}\mu$). Falls in diesem Zustande der Mischkörper aus Mangel an submikroskopischen Zwischenräumen zwischen den Cellulosestäbchen massiv ist, sollte die Eigendoppelbrechung gleich der Differenz der beiden Hauptbrechungsindices $n_a - n_o$ der Ramiefaser sein. Diese Differenz beträgt bei 20° für Natriumlicht 0,0677 (*Frey-Wyssling* und *Wuhrmann*²⁾) und für blaues Licht der F-Linie 0,0698. Interpoliert man auf $\lambda = 550 \text{ m}\mu$, erhält man 0,0686. Die Doppelbrechung der kristallinen Cellulose beträgt somit für den Schwerpunkt des weissen Lichtes bei 20° 0,0686, während unter den gleichen Bedingungen der Mischkörper Ramiefaser in Flüssigkeiten, die nicht in sie eindringen, die Doppelbrechung 0,0657 aufweist. Hieraus ergibt sich ein Doppelbrechungsausfall von 0,0029 oder 4,4%. Es wäre also nach dieser Berechnung in den getrockneten Ramiefasern 4,4 Vol.-Proz. nicht kristallisierte Cellulose vorhanden. Es müssen somit submikroskopische Hohlräume vorhanden sein, die ungeordnete Cellulosemolekeln oder überhaupt nichts enthalten. Wie der Dichteausfall zeigt (siehe nächster Abschnitt), muss die zweite Möglichkeit verwirklicht sein.

Durch die Quellung wird der Doppelbrechungsausfall grösser, und aus dem Ausmasse der Anisotropieverminderung kann der Quellungsgrad abgeschätzt werden. Es soll gezeigt werden, dass man

¹⁾ *Schmidt, E.* und Mitarbeiter, B. **67**, 2037 (1934).

²⁾ *Frey-Wyssling* und *Wuhrmann*, Helv. **22**, 981 (1939).

dabei auf grössenordnungsmässig richtige Werte kommt. Wenn man die Doppelbrechungshyperbel bei Imbibition in mehrwertigen Alkoholen bis zum Fusspunkte verfolgt, wo die Stäbchendoppelbrechung ausgeschaltet ist (Kurve C in Fig. 1), erhält man eine Doppelbrechung von 0,0454. Da nun die ungequollene Faser eine Eigendoppelbrechung von 0,0657 besitzt, errechnet sich der Quellungsgrad q , aus dem Quotienten dieser beiden Grössen (*Kratky* und *Platzek*¹⁾) zu 1,44. Lässt man die Cellulosefasern im Dampfraum bis zur Wassersättigung quellen, so nehmen sie je g Cellulose bis 0,25 g Wasser auf (*Katz*²⁾); da die krystallisierte Cellulose eine Dichte von 1,59 besitzt, kommen auf 0,628 cm³ Cellulose 0,25 cm³ Wasser, was einem Quellungsgrade q von 1,40 entspricht. Die Doppelbrechungskurve C in Fig. 1 lässt also für die mehrwertigen Alkohole einen ähnlichen Quellungsgrad berechnen, wie er von der Quellung in Wasser bekannt ist.

4. Dichteausfall.

Der gefundene Doppelbrechungsausfall ist klein, verglichen mit dem Dichteausfall, der bei verschiedenen Cellulosefasern festgestellt worden ist. Unter Dichteausfall ist der Unterschied zu verstehen, der zwischen der Dichte der krystallisierten Cellulose und der „Dichte“ des porösen Mischkörpers der Faser besteht. Die Dichte der Cellulose kann man aus der Grösse der Elementarzelle ihres Krystallgitters, die 4 Glucosereste enthält, berechnen, oder man kann sie experimentell in einem Helium-Pyknometer (sog. Volumenometer) bestimmen, da das Helium in die submikroskopischen Räume eindringt, ohne an deren Oberfläche wie andere Gase verdichtet zu werden (*Stamm*³⁾). Auf beiden Wegen findet man für die krystallisierte Cellulose eine Dichte von 1,59.

Die „Dichte“ des Mischkörpers kann man aus dem Quotienten Volumen/Masse erhalten, wenn es gelingt, das Faservolumen ohne Zuhilfnahme von Flüssigkeiten oder Gasen, die in die submikroskopischen Kapillaren eindringen würden, genau genug zu messen. Solche Bestimmungen sind von *Clegg* und *Harland*⁴⁾, sowie von *Balls*⁵⁾ bei Baumwolle und von *Vignon*⁶⁾ bei Seide durchgeführt worden, wobei *Balls* einen Dichteausfall von 20%, *Clegg* und *Harland* von 32—40% und *Vignon* von 35% fanden. Nach diesen Messungen müssten die Textilfasern ausserordentlich porös sein, und wir entschlossen uns daher, solche Bestimmungen für die Ramiefaser zu wiederholen.

1) *Kratky* und *Platzek*, Koll. Z. **84**, 268 (1938).

2) *Katz*, J. R., Koll.-chem. Beih. **9**, 64 (1914).

3) *Stamm*, A. J., J. Phys. Chem. **33**, 398 (1929).

4) *Clegg* und *Harland*, J. Textile Inst. **14**, 489 (1923).

5) *Balls*, L., Studies in Quality of cotton, 1928, S. 71.

6) *Vignon*, L., Recherches sur la densité de la soie. Laboratoire d'étude de la soie, Lyon 1889—1890, S. 129.

Das Volumen der Ramiefaser wurde bestimmt, indem Mikrotom-Querschnitte mit dem Projektionsmikroskop bei bekannter Vergrößerung in einem grossen Masstabe auf Zeichenpapier entworfen und mit allen Details (Zellumen, unregelmässiger Querschnitt usw.) gezeichnet wurden. Hierauf konnte eine genaue Ausmessung mit dem *Amsler'schen* Planimeter erfolgen. Der Faserquerschnitt des verwendeten Ramiekammzuges betrug im Mittel aus 500 Messungen $382,65 \pm 5,58 \mu^2$. Alsdann wurde ein Bündelchen dieser Fasern auf genau 5 cm Länge zugeschnitten (die Ramiefasern können maximal bis 25 cm lang werden!) davon 4000 Stück ausgezählt und gewogen. Sie hatten ein Tausendstückgewicht von 26,65 mg. Hieraus ergibt sich für die „Dichte“ der Ramiefaser 1,39. Es besteht somit gegenüber der kristallisierten Cellulose ein Dichteaufschlag von 0,20 oder 12,6%. Nach dieser Berechnung muss dem submikroskopischen Hohlräumsystem in der Faserwandung ein Volumanteil von etwa $\frac{1}{8}$ zukommen.

Die gefundenen Werte für den Doppelbrechungsaufschlag (4,4%) und den Dichteaufschlag (12,6%), die beide Volumprozentage vorstellen, stimmen sehr schlecht überein. Wahrscheinlich rührt dies davon her, dass dieses Kapillarsystem physikalisch ungenügend definiert ist. Es ist heterokapillar (*Frey-Wyssling*¹⁾), und sicher besitzen die Hohlräume keine glatten Oberflächen, indem sie von Micellarfransen oder gar von Fadenmolekeln durchzogen werden. So können Bereiche, die noch einen Beitrag zur Eigendoppelbrechung zu liefern vermögen, bereits weniger dicht gebaut sein als die kettengitterartig in optimaler Dichte gepackte Cellulose.

Man wird die beiden gefundenen Werte als Extreme betrachten müssen, so dass man sagen darf, dass das Intermicellarsystem der Ramiefaserwandung nach der Aufarbeitung zum Kammzug 4,4 bis 12,6 Volumprozent der Zellmembran ausmacht.

5. Zusammenfassung.

Lipophile Flüssigkeiten dringen nicht in die Zellwand von gereinigten, nativen Cellulosefasern ein, wohl aber Alkohole und Aldehyde. Dieses Verhalten stimmt mit demjenigen der Stärkekörner überein. Im Gegensatz zur Stärke nimmt die Ramiefaser jedoch Stickstoffbasen wie Anilin und Chinolin auf. Dies wird auf die in der Cellulose enthaltenen Carboxylgruppen zurückgeführt.

Bei den Ramiefasern (Kammzug) wird ein Doppelbrechungsaufschlag von 4,4% und ein Dichteaufschlag von 12,6% festgestellt. Der Volumanteil der intermicellaren Räume in der Ramiezellwand dürfte von der Grössenordnung dieser beiden Massendefizite sein.

Pflanzenphysiologisches Institut der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

¹⁾ *Frey-Wyssling, A.*, *Protoplasma* **27**, 372 (1937).