

Asymmorphie der R.G.; Beschränkung der Symmetrieelemente auf  $2_1$ ,  $c$ ,  $\bar{1}$ ;  $2_1$  normal  $c$ ), welche eine Deduktion der drei Raumgruppen  $C_2^2$ ,  $C_{2h}^5$ ,  $D_2^4$  gestatten, an, so dass wir den Satz bei Hagg:

"... but they (die obigen Bedingungen) can naturally not be regarded as the causes of the high frequency of these groups"

nicht gut verstehen können. Richtig ist, wie Hagg bemerkt, dass – rein geometrisch gesehen – obige vier Bedingungen durch folgende drei ersetzt werden können: 1. das Gitter muss  $2_1$  und keine andere Symmetrieachse enthalten, 2. eine Spiegelebene  $m$  ist nicht gestattet und 3. eine Gleitspiegelebene darf nicht parallel zu  $2_1$  sein.

Mit diesen Erläuterungen hoffen wir, unseren Standpunkt noch etwas genauer umrissen zu haben.

Mineralogisches Institut der Universität Bern.

---

### 85. Über den Aufbau von Viskosefasern mit Mantelbildung

von K. Wuhrmann.

(23. IV. 45.)

Erfolgt beim Spinnen von Viskoseseide eine derart rasche Koagulation der aus den Düsen austretenden Xanthogenatlösungen, dass die zuerst verfestigte, äusserste Schicht der Fäden den weiteren Zutritt des Fällbades ins Innere der Fasern erschwert, so entsteht eine zentrale Faserpartie, welche erst viel später koaguliert als die Randzone. Der Fadenverzug wirkt sich dann auf die ungleich stark verfestigten Faserzonen ganz verschieden aus: die Randpartie mit bereits zusammenhängendem Molekelnetz wird entsprechend den herrschenden Zugkräften orientiert, indessen dieselben Kräfte bei der noch kaum verfestigten Kernzone lediglich ein isotropes Fließen der Molekeln veranlassen. Erfolgt die durchgehende Faserkoagulation erst dann, wenn die Verzugsstrecken bereits passiert sind, so ist der, ursprünglich vollständig homogen ins Fällbad austretende Viskosefaden heterogen erstarrt. Er besteht aus einer, je nach Spinnbedingungen mehr oder weniger dicken und scharf begrenzten Mantelschicht, sowie einem Faserkern. Eine qualitative Beschreibung und optische Untersuchung dieser Verhältnisse verdanken wir Preston<sup>1)</sup>. Eine weitere Untersuchung von Ohara<sup>2)</sup> ergab, dass normalerweise sogar drei Faserzonen entstehen: 1. eine sehr feine äusserste Faserhaut, 2. eine oft recht dicke Schicht (eigentliche Mantelzone) und 3. eine Kernzone. Die mikroskopisch oft kaum nachweisbare dünne Faserhaut beobachtete Ohara auch an Lilienfeld-, Acetat- und Nitratseiden, Fasertypen, die sonst keine eigentlichen Mantelbildungen aufweisen.

<sup>1)</sup> J. M. Preston, J. Soc. chem. Ind. T. 50, 199 (1931).

<sup>2)</sup> K. Ohara, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 25, 152 (1934).

Im weiteren soll nur von den mikroskopisch leicht feststellbaren Mantel- und Kernzonen gesprochen werden, da diese Schichten wegen ihrer Dicke vermutlich allein praktisch eine Rolle spielen.

Unter Ausnützung unserer Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Quellungseigenschaften, Orientierungsgrad, Dichte usw. bei Viskosefasern erfolgt eine quantitative Analyse der strukturellen Verhältnisse an sechs Handelsseiden mit ausgesprochener Mantelbildung.

1. Morphologische Verhältnisse beim Versuchsmaterial<sup>1)</sup>

Bereits die wenigen untersuchten Fasertypen ergeben eine übersichtliche Auswahl über die bestehenden Möglichkeiten der heterogenen Faserausbildung. Die abgebildeten Querschnitte wurden mit Kongorot schwach angefärbt. Der Farbstoff zieht aus verdünnten Lösungen praktisch selektiv nur in der Kernzone auf. Nach dieser Behandlung besitzt z. B. Typ 1592 praktisch keine Mantelbildung (Fig. 1a, Tafel I), nur an vereinzelt Stellen ist eine Randzone bemerkbar, die aber möglicherweise auf Beugungserscheinungen zurückzuführen ist. Typ 1591 (1b) zeigt dagegen eine sehr scharf abgesetzte Mantelzone, die mit vollkommener Gleichmässigkeit sämtliche Fasern umkleidet. Bei Typ 1593 (1c) geht die Mantelzone bei den meisten Fasern mehr oder weniger gleitend in den Kern über, und Typ 1595 (1d) endlich besitzt wiederum eine scharf abgesetzte breite Randzone, welche volumemässig den grösseren Teil der Fasern ausmacht (vgl. auch Tab. 1). Die meisten der heute hergestellten Viskoseseiden und Zellwollen gehören dem Typus von Fig. 1b an.

Wertet man die Querschnitte einiger Fasersorten planimetrisch aus, so kann man folgende gegenseitige Volumanteile zwischen Mantel- und Kernzone feststellen (Mittelwerte aus je 50 Fasern. Querschnitte in Glyceringelatine eingebettet):

Tabelle 1.

Typ	Mittlere Dicke der Mantelzone in $\mu$	Volumanteile in $\mu^3$ bei $1\mu$ langen Faserabschnitten		
		Mantel	Kern	Volumanteil des Mantels, bez. auf Gesamtfaservolumen, in %
1591	1,4 $\mu$	125 $\mu^3$	174 $\mu^3$	41
1592	0 (?)	0	235 $\mu^3$	0
1594	2,2 $\mu$	131 $\mu^3$	100 $\mu^3$	56
1595	2,3 $\mu$	137 $\mu^3$	104 $\mu^3$	57

<sup>1)</sup> Das Fasermaterial wurde uns von der *Soc. de la Viscose Suisse*, Emmenbrücke, zur Verfügung gestellt. Wir sprechen der Firma für die Unterstützung der Untersuchung den besten Dank aus.

## 2. Doppelbrechung von Mantel- und Kernzone:

Die optischen Messungen an den Mantelzonen erfolgten an ganzen Fasern, indem mittels der *Becke'schen* Methode die Brechungsindices bestimmt wurden. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die von *Ohara* (l. c.) beobachtete Faserhaut die Bestimmung nicht stören werde, da sie bei den untersuchten Fasern mikroskopisch kaum nachgewiesen werden konnte. Die Fasern wurden in normalfeuchtem Zustande in Gemische von Cyclohexanol und Zimmtöl für die kurze Beobachtungszeit eingebettet. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Flüssigkeiten unter diesen Umständen in die Fasern eindringen und die Messergebnisse dadurch beeinträchtigt werden. Der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeiten wurde unmittelbar vor der Präparation mit einem *Zeiss*-Refraktometer bestimmt. Die Messungen erfolgten im Natriumlicht (589 m $\mu$ ). Es wurden immer nur Fasern, welche von einer einzigen Spinndüse her stammten, untersucht. Trotzdem ergaben sich merkbare Streuungen in der Doppelbrechung (Do.) innerhalb eines und desselben Typs. Es wurde in der Weise verfahren, dass jeweils ca. 20 Fasern in jeder Flüssigkeit geprüft wurden. Wenn der grössere Teil keine *Becke'sche* Linie mehr zeigte, und die andern in ungefähr gleicher Anzahl sich als zu hoch, respektiv zu nieder brechend erwiesen, wurde angenommen, dass der Brechungsindex der Flüssigkeit im Mittel mit demjenigen der Fasern übereinstimmt.

Die Do.-Bestimmung an Faserkernen kann nur indirekt erfolgen (vgl. weiter unten), indem an Faserlängsschnitten, welche so dünn auskeilen, dass sich die Mantelzone sauber neben dem Faserkern zeigt, mittels eines Glimmerkompensators der Gangunterschied von Mantel und Kern bestimmt wird. Erfolgt die Messung an unmittelbar benachbarten Stellen von Mantel und Kern, dann sind die gemessenen Gangunterschiede durch dieselbe Schichtdicke der Fasern entstanden. Man kann dann mit Hilfe der mit der *Becke'schen* Methode gemessenen Indices der Mantelzone, absolute Werte für die Do. des Kerns berechnen. Da die Längsschnitte nicht denselben Feuchtigkeitsgehalt wie die ganzen Fasern besitzen (sie waren in Kanadabalsam eingebettet), entsteht ein Fehler bei dieser Umrechnung, der aber in Anbetracht der geringen Do. der Längsschnitte als sehr klein bewertet werden kann und das Endergebnis nicht wesentlich beeinflusst.

Bei allen untersuchten Faserquerschnitten unterscheidet sich zwischen gekreuzten Nicols die Mantelzone scharf vom Faserkern. Der letztere weist die typische fleckige Auslöschung auf, indessen die erstere vollkommen isotrop erscheint.

Auf günstig gelegten Faserlängsschnitten ergeben sich die Anisotropieunterschiede zwischen Mantel und Kern ausserordentlich scharf (Fig. 2, Tafel I). An unmittelbar benachbarten Stellen kann z. B. der Faserkern nur ein schwaches Grau I aufweisen, während der Mantel Interferenzfarben bis Weiss und Hellgelb I zeigen kann. Die quantitative Untersuchung der Längsschnitte an sechs Fasertypen ergibt folgende Resultate (Messung mit  $\frac{1}{4} \lambda$  Glimmerplättchen,  $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ . Mittelwerte von 10 Längsschnitten):

Tabelle 2.

Fasertyp	Manteldicke $\mu$	Verhältnis der Gangunterschiede von Kern und Mantelzone, $\Gamma_M : \Gamma_K$
1591	1,4	2,31 $\pm$ 0,24
1594	2,2	2,03 $\pm$ 0,30
1595	2,3	1,51 $\pm$ 0,07
2111	1,9	2,14 $\pm$ 0,15
2112	2,1	2,76 $\pm$ 0,43
2113	2,1	2,13 $\pm$ 0,15

Tafel I.

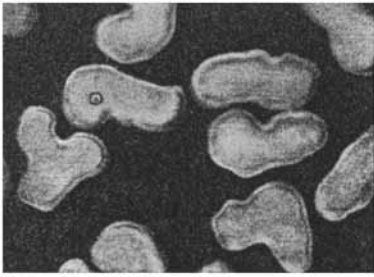


Fig. 1a.

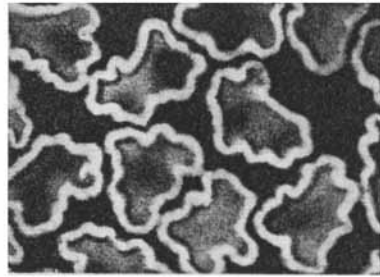


Fig. 1b.

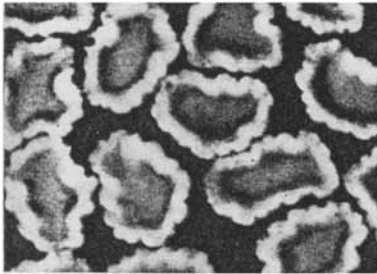


Fig. 1c.

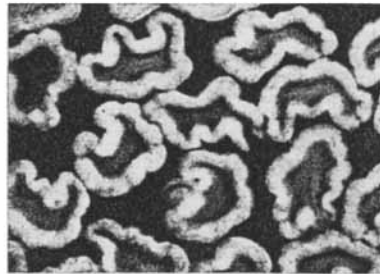


Fig. 1d.

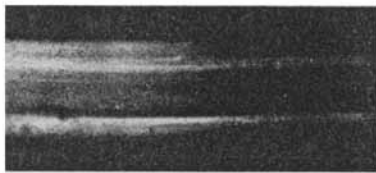


Fig. 2.

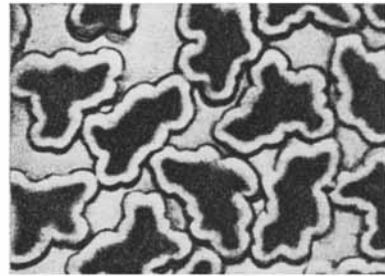


Fig. 4.

Fig. 1. Querschnitte durch Viskoseseiden mit Mantelbildung.  
a) Typ 1592, b) Typ 1591, c) Typ 1593, d) Typ 1595. Vergr. ca. 1000fach.

Fig. 2. Längsschnitt durch Faser des Typ 1591, gekreuzte Nicols.  
Vergr. ca. 1000fach.

Fig. 4. Querschnitte durch Viskoseseide nach Färbung mit metallischem Gold.  
Mantelzone völlig goldfrei. Vergr. ca. 1000fach.

Da die Dicke  $d$  der Schnitte nicht genau bestimmt werden kann, ist nur das Verhältnis der Gangunterschiede zwischen Mantel und Kernzone zu berechnen. Dabei eliminiert sich der Wert für die Schichtdicke; denn es ist allgemein:

$$\Gamma_{\text{Kern}} = \frac{(n_{\parallel\text{K}} - n_{\perp\text{K}})d}{\lambda} = \frac{\Delta_{\text{K}} \cdot d}{\lambda} \text{ und } \Gamma_{\text{Mantel}} = \frac{(n_{\parallel\text{M}} - n_{\perp\text{M}})d}{\lambda} = \frac{\Delta_{\text{M}} \cdot d}{\lambda}$$

bzw.

$$\frac{\Gamma_{\text{M}}}{\Gamma_{\text{K}}} = \frac{\Delta_{\text{M}}}{\Delta_{\text{K}}} \quad (1)$$

Die weitere Bestimmung der Kerndoppelbrechung an Hand der Messungen am Faserkern ist dann leicht möglich:

$$\Delta_{\text{K}} = \frac{\Delta_{\text{M}} \cdot \Gamma_{\text{K}}}{\Gamma_{\text{M}}} \quad (2)$$

Die entsprechenden gemessenen bzw. berechneten Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Gleichzeitig sind noch die Wassergehalte der Fasern beigefügt, wie sie sich zur Zeit der Bestimmung der Brechungsindices der Mantelzonen ergeben (Messungen bei  $16^\circ$ , rel. Luftfeuchtigkeit 55 %,  $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ):

Tabelle 3.

Fasertyp	Brechungsindices der Mantelschicht		Doppelbrechung Mantel (Gem.)	Doppelbrechung Kern (Ber.)	Wassergehalt:
	$n_{\parallel\text{M}}$	$n_{\perp\text{M}}$	$(n_{\parallel\text{M}} - n_{\perp\text{M}})$	$(n_{\parallel\text{K}} - n_{\perp\text{K}})$	
1591	1,5545	1,5217	0,0328	0,0142	11,35%
1594	1,5476	1,5196	0,0280	0,0138	12,54%
1595	1,5484	1,5185	0,0299	0,0198	12,89%
2111	1,5340	1,5147	0,0193	0,0090	13,05%
2112	1,5366	1,5141	0,0225	0,0081	13,33%
2113	1,5432	1,5142	0,0290	0,0136	11,21%

Die Do. der Faserkerne und Mäntel lässt keinen gesetzmässigen Zusammenhang erkennen. Trägt man die Messungen graphisch auf, so ergibt sich immerhin die allgemeine Regel, dass eine geringe Mantelanisotropie immer mit einer kleinen Kerndoppelbrechung bzw. umgekehrt kombiniert ist (Fig. 3). Die wenigen zur Verfügung stehenden Messungen lassen eine Korrelation in diesem Sinne eindeutig erkennen. Leider ist eine Korrektur der Brechzahlen unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der einzelnen Faserschichten nicht möglich; denn wir wissen nicht, wie wir den Gesamtwassergehalt der Fasern auf Mantel und Kern verteilen müssen, da über die Sorption von Viskosefasern verschiedenen Orientierungsgrades bei gleichen atmosphärischen Verhältnissen noch nichts bekannt ist.

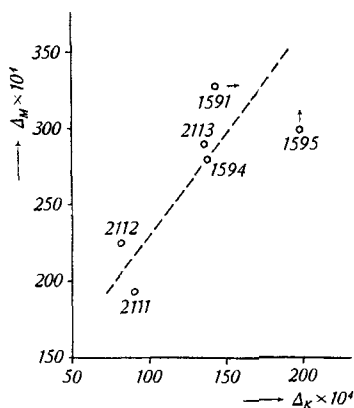


Fig. 3.

Korrelation zwischen Doppelbrechung in Faserkern und Fasermantel.

Unsere Messungen scheinen eindeutig darauf hinzuweisen, dass die Fasern mit zunehmender Do. eine Verminderung des adsorbierten Wassers zeigen. Diese Verhältnisse verdienen eine genauere Untersuchung, da sie gerade für die Prüfungstechnik eine gewisse Rolle spielen. Der angedeutete Zusammenhang gestattet eine qualitative Korrektur der in Fig. 3 besonders ausfallenden Punkte für die Fasern 1591 und 1595: Tab. 1 ergibt, dass bei Faser 1591 der Faserkern einen hohen Volumanteil beansprucht. Das adsorbierte Wasser wird sich also zum grösseren Teil in dieser Zone befinden und ihre Do. stärker erniedrigen als im Mantel. Die Lage des Punktes 1591 ist also in Richtung höherer Kern-Do. zu korrigieren (Pfeil). Die analoge Überlegung ergibt für den Typ 1595 mit höherem Volumanteil des Mantels eine Korrektur in der Ordinatenrichtung, wie sie ebenfalls angedeutet ist.

### 3. Orientierungsgrade der Faserzonen.

Mittels des von *Hermans* und *Platzek*<sup>1)</sup> definierten mittleren Orientierungsgrades  $\alpha_m$  gewinnt man eine anschauliche Grösse zur Beschreibung der Fasertextur.  $\alpha_m$  ist abhängig vom sog. optischen Orientierungsfaktor  $f$ , welcher sich ergibt als Quotient zwischen der Do.  $\Delta$  der untersuchten Faser und derjenigen einer idealen Faser  $\Delta_0$  mit achsenparalleler Anordnung der doppelbrechenden Teilchen. Nach den Ableitungen der zitierten Autoren ergibt sich die allgemeine Beziehung:

$$\alpha_m = \arcsin \sqrt{\frac{2}{3}(1-f)} \quad (3) \quad \text{warin } f = \frac{\Delta}{\Delta_0}$$

Für die Do. der ideal orientierten Faser müssen wir den höchsten, an Viskoseseiden bisher gemessenen Wert einsetzen. Eine entsprechende Messung stammt von *Hermans*<sup>2)</sup> und ergibt  $\Delta_0 = 0,0466$ . Verknüpfen wir die Beziehung (3) mit einem Deformationsmechanismus, z. B. dem zweiten *Kratky*'schen Grenzfall<sup>3)</sup>, so erhalten wir eine Kontrolle sowohl für die Gültigkeit der Deformationsbeziehung, wie auch für den Wert  $\Delta_0$ . Anhand früherer Do.-Messungen von *Hermans*<sup>4)5)</sup> an Fasern mit bekanntem Dehnungsgrad  $v_t$

<sup>1)</sup> P. H. Hermans und P. Platzek, Koll. Z. **88**, 68 (1939).

<sup>2)</sup> P. H. Hermans, J. J. Hermans und D. Vermaas, Koll. Z. **109**, 86 (1944).

<sup>3)</sup> O. Kratky, Koll. Z. **84**, 149 (1938).

<sup>4)</sup> P. H. Hermans und P. Platzek, Koll. Z. **87**, 296 (1939).

<sup>5)</sup> P. H. Hermans, Koll. Z. **98**, 62 (1942).

erhält man gegenüber der *Kratky'schen* Forderung bei idealer Netzstruktur etwas zu geringe Werte für  $\alpha_m$ . Die qualitative Übereinstimmung ist jedoch unverkennbar und zeigt, dass wir mit dem angegebenen Wert von  $\Delta_0$  eine vernünftige Berechnungsgrundlage für den mittleren Orientierungswinkel unserer Fasern erhalten.

Unter Verwendung der *Hermans'schen* Messungen an Viskose-seide Sedura c mit  $n_a = 1,5752$  und  $n_o = 1,5286$  resp.  $\Delta_0 = 0,0466$  erhält man für die einzelnen Schichten unserer Mantelfasern folgende Werte für den mittleren Orientierungswinkel  $\alpha_m$ :

Tabelle 4.

Fasertyp	Orientierungsgrad $\alpha_m$		Differenz Mantel-Kern
	Mantel	Kern	
1591	26,4°	42,9°	16,5°
1594	31	43,2	12,2
1595	29,3	38,2	8,9
2111	38,7	53,9	15,2
2112	35,9	54	18,1
2113	30,1	43,4	13,3

Aus Formel (3) ergibt sich für vollständig isotrope Fasern der Wert  $\alpha_m = 54^\circ 44'$ . Die Kerne der Typen 2111 und 2112 sind demnach als praktisch isotrop zu bezeichnen. Tatsächlich konnte bei diesen Fasern nur ein kaum messbarer Gangunterschied in den Kernzonen festgestellt werden. Auch die übrigen Fasern weisen sehr geringe Orientierungsgrade in den Kernen auf. Wenn auch die in Tab. 4 gegebenen Zahlenwerte vielleicht nur qualitativen Charakter besitzen, so geben sie doch in anschaulicher Weise Auskunft über die Grössenordnung der Texturdifferenzen, welche zwischen Kern und Mantelzone derselben Faser bestehen können.

Die Do.-Messungen gestatten, sich über den Mechanismus der Mantelbildung ein Bild zu machen. Wir können annehmen, dass die optischen Eigenschaften der Mantelzonen direkt proportional zum eingetretenen Spinnverzug bei der Herstellung der Fasern sind, wenigstens für kleine bis mittlere Dehnungsgrade (vgl. *Hermans*<sup>1)</sup>). Ordnet man die untersuchten Typen nach ihrem Verstreckungsgrade, wie er sich aus der Do. des Fasermantels ergibt, so ist in den Do.-Werten der Kerne keinerlei entsprechende Parallelität festzustellen. Der Spinnverzug besitzt demnach auf die Texturdifferenz zwischen Mantel- und Kernzone keinen sichtbaren Einfluss. Die Mantelbildung scheint also, praktisch unabhängig vom Spinnverzug, allein eine Funktion der Fällbadzusammensetzung zu sein.

Es wäre nun noch äusserst wertvoll, sich über die Dichte der beiden Faserzonen zu orientieren, denn sie gibt uns ein Mass für die

<sup>1)</sup> P. H. Hermans, Koll. Z. **98**, 62 (1942).

Kompaktheit des Faseraufbaues, und dieselbe ist wiederum für die mechanischen Eigenschaften des Materials (besonders hinsichtlich Knick- und Scheuerfestigkeit) sehr wesentlich. Nach den Bestimmungen von *Hermans*<sup>1)2)</sup> lässt sich abschätzen, dass im absolut trockenen Zustande die Mantelzone eine etwas höhere Dichte aufweisen wird als die Kernzone, und dass speziell im luftfeuchten Zustande das Gerüst in der Kernzone bedeutend lockerer gebaut ist als im Mantel. Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften der beiden Faserzonen sind deshalb zu erwarten. Sie sind vor allem für die Prüfungstechnik von Bedeutung, denn die üblichen physikalischen Prüfverfahren sind Mittelwertsmethoden, sodass Texturinhomogenitäten nicht direkt zum Ausdruck kommen können. Je nach Volumanteilen von Mantel- und Kernzone werden sich aber Fasern gleicher Herstellungsweise bei mechanischer Beanspruchung verschieden verhalten.

#### 4. Bemerkungen zum färberischen Verhalten von Mantelfasern.

Anlässlich einer Untersuchung, für welche Viskoseseiden mit metallischem Golde inkrustiert werden mussten, machten wir die Beobachtung, dass Fasertypen verschiedensten Orientierungsgrades in der Mantelzone überhaupt nie irgendwelche Goldeinlagerungen aufwiesen. Sowohl bei normaler als auch bei Dunkelfeldbeleuchtung zeigen sich die Fasermäntel stets als optisch vollkommen leer, indessen die Kerne eine typische Rotfärbung von kolloidem Golde und im Dunkelfeld einen intensiven *Tyndall*-Effekt ergeben. Die ungleichmässige Goldverteilung kann unabhängig vom Lösungsmittel des Goldsalzes (es wurde reines  $\text{AuCl}_3$  verwendet), sowohl bei Färbung mit wässriger, wie auch mit methylalkoholischer Lösung beobachtet werden. Auch die Reduktionsmethode hat keinen Einfluss auf die Verteilung des eingelagerten Goldes.

Innerhalb der Kernzone erfolgt die Goldablagerung ebenfalls nicht gleichmässig. Besonders nach methylalkoholischer Färbung stellt man eine Anreicherungsschicht von Metall unmittelbar innerhalb der Mantelzone fest, wodurch der Gegensatz zum völlig goldfreien Mantel noch grösser wird. Auch auf Fig. 4, Tafel I, ist deutlich eine tiefere Goldfärbung in den Buchten der Faserquerschnitte zu erkennen.

In ähnlicher Weise haben wir bei einer grossen Zahl untersuchter, im Strang oder Stück gefärbter Viskose mit Mantelbildung, stets ausschliesslich oder wenigstens vorwiegend den Kern als Farbstoffträger gefunden. Die Färbeversuche von *Ohara* (l. c.) sowie

<sup>1)</sup> P. H. Hermans, J. J. Hermans und D. Vermaas, Koll. Z. 109, 9 (1944).

<sup>2)</sup> P. H. Hermans, D. Vermaas und J. J. Hermans, J. makromol. Ch. 1, 247 (1944).



die eingehenden Untersuchungen von *Schramek*<sup>1)</sup> sowie von *Weltzien* und *Mitarb.*<sup>2)3)</sup> ergaben ebenfalls, dass sich Mantel und Kern vor allem gegenüber substantiven Farbstoffen ganz unterschiedlich verhalten.

Einige orientierende Versuche mit den Fasern 1591 (hohe Orientierung in Mantel und Kern) und 2111 (geringe Orientierung) bei Färbungen mit Kongorubin (*J. G. Farbenindustrie A.G.*) sowie Direkthimmelblau-grünlich (*Ciba*), ergaben bei verschiedenen Färbbedingungen (Konzentration und Temperatur), dass die Mantelzone beider Typen praktisch keinen Farbstoff adsorbiert. Nur bei dem wenig verstreckten Typ 2111 konnte eine schwache Farbstoffaufnahme gelegentlich festgestellt werden, indem sich die sonst scharf darbietende Grenze zwischen Mantel und Kernzone verwischte. Die von *Schramek* beobachteten eigenartigen Effekte bei der Färbung von Faserquerschnitten, wobei sich die Mantelschichten oft tiefer als die Faserkerne anfärben, konnten bestätigt werden. Diese Bilder sind aber an stranggefärbter Ware nie beobachtet worden und sind auf die speziellen Bedingungen bei Querschnitten beschränkt. Eine Bestätigung für diese Auffassung erblicken wir auch darin, dass Querschnitte von stranggefärbten Fasern bei Aufenthalt im Wasser mit der Zeit die Färbungsdifferenz zwischen Mantel und Kern ausgleichen. Es scheint, dass der aus der Kernzone langsam ausblutende Farbstoff dann von der Schnittseite her in die Mantelzone einwandern kann. Der direkte Übergang der Farbstoffteilchen aus der Kernzone in die dichter gebaute Mantelzone ist aus bisher unbekanntem Gründen offenbar sehr erschwert.

In Anbetracht der grossen praktischen Bedeutung dieser färberischen Fragen würde sich ihre genauere Untersuchung lohnen, denn die allgemeine Verbreitung der Mantelbildung bei den heute gangbarsten Kunstseiden und Zellwollen ist zweifellos für einen Teil der Schwierigkeiten verantwortlich, die sich dem egalen Ausfärben dieser Textilien entgegenstellen.

#### Zusammenfassung:

Die quantitative optische Untersuchung von Viskosefasern mit Mantelbildung ergibt, dass in Übereinstimmung mit früheren qualitativen Beobachtungen die Mantelzonen bedeutend höhere Doppelbrechungswerte aufweisen als die Faserkerne.

Orientierungsgrade und Packungsdichte der Gitterbereiche in den beiden Faserzonen sind deshalb sehr stark verschieden. Diese Texturdifferenzen an ein und derselben Faser zeigen sich bei Material verschiedenster Spinnverstreckungen. Es wird deshalb geschlossen, dass die Mantelbildung in erster Linie von der Zusammensetzung der Fällbäder abhängig ist, und die Spinnverzüge nur noch die absolute Grösse des Orientierungszustandes in den Faserzonen, nicht aber ihr gegenseitiges Verhältnis beeinflusst.

Die beiden Faserschichten unterscheiden sich im färberischen Verhalten ausserordentlich stark. Unabhängig von der absoluten Grösse des Orientierungszustandes kann man stets eine mehr oder

<sup>1)</sup> *W. Schramek* und *J. Helm*, Koll. Z. **85**, 291 (1938).

<sup>2)</sup> *W. Weltzien* und *H. Froitlheim*, Mh. Seide und Kunstseide **44**, 314 (1939).

<sup>3)</sup> *W. Weltzien* und *K. Windeck-Schulze*, Z. Zellwolle, Kunstseide, Seide **44**, 399 (1939).

weniger starke Anfärbung der Kernzonen und völlig fehlende oder nur ganz schwache Farbstoffadsorption in den Mantelschichten feststellen. Diese Differenzierung konnte sowohl mit einigen substantiven Farbstoffen als auch mit wässerigen oder methyllalkoholischen Goldlösungen beobachtet werden. Die unterschiedliche Affinität der Faserschichten kann mit den Texturunterschieden allein nicht erklärt werden und bedarf noch einer näheren Untersuchung, welche bei der grossen praktischen Bedeutung des Problems sehr erwünscht wäre.

*Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt,  
Hauptabteilung C, St. Gallen.*

---

**86. Über m-Phenylen- $\beta, \beta'$ -di-äthylbromid;  
ein Beitrag zur Desaminierung aliphatischer Diamine.**

(56. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Bernhard Prijs.

(23. IV. 45.)

Im Rahmen unserer Synthesen von Derivaten des lin. Benzodipyrrols bearbeiten wir neue Substitutionsprodukte des m-Diäthylbenzols, die nach Einführung von Nitro- bzw. Aminogruppen in die 4,6-Stellungen für Ringschlüsse in Betracht kommen. Nachdem wir vor kurzem das m-Phenylen-di-glycol beschrieben haben<sup>2)</sup>, berichten wir in dieser Arbeit über die Darstellung des m-Phenylen- $\beta, \beta'$ -di-äthylbromids (XI). Eine direkte Bromierung des m-Diäthylbenzols kommt hierfür nicht in Frage, da erfahrungsgemäss die dem Benzolkern näheren  $\alpha$ -Stellungen zuerst substituiert werden. Für die von uns benötigten  $\beta$ -Derivate wurden vor 10 Jahren in unserem Laboratorium<sup>3)</sup> in den Phenylen- $\beta, \beta'$ -di-äthylaminen (V, XIX) gute Ausgangsmaterialien geschaffen, deren Umsetzungen wir namentlich in der m-Reihe näher untersucht haben; in einigen Fällen wurde auch die p-Reihe herangezogen.

Ein prinzipiell bequemerer Weg wäre der Abbau des Silbersalzes der m-Phenylendi-propionsäure mit Brom zum „nächst niederen“ Bromid nach *Hunsdiecker*<sup>4)</sup> gewesen, doch trat keine nennenswerte Reaktion ein, was gelegentlich auch schon von anderen Autoren beobachtet wurde<sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung *Helv.* **28**, 333 (1945).

<sup>2)</sup> *P. Ruggli* und *K. Knecht*, *Helv.* **27**, 1108 (1944).

<sup>3)</sup> *P. Ruggli*, *B. B. Bussemaker*, *W. Müller* und *A. Staub*, *Helv.* **18**, 1388 (1935).

<sup>4)</sup> *D. R. P.* 695062 (1935); *C.* **1937**, I. 2258; *B.* **75**, 291 (1942).

<sup>5)</sup> *T. Reichstein* und *B. Koechlin*, *Helv.* **27**, 553 (1944).