

Studien im System Cellulose-Wasser I

Über die Raumverhältnisse im System Cellulose-Wasser und über die Packungsdichte der Cellulosefasern*)

Von P. H. Hermans, D. Vermaas und J. J. Hermans

Mit 18 Abb.

Eingegangen 27. I. 1944.

A) Theoretischer Teil:	Seite
1. Einleitung	249
2. Einführendes über Dichtemessungen an porösen und quellenden Körpern	251
3. Die Dampfdruckisothermen	258
4. Die Dichte isotroper Cellulosefäden in Funktion ihres Wassergehaltes	259
5. Das Lichtbrechungsvermögen isotroper Cellulosefäden in Funktion ihres Wassergehaltes	265
6. Die intramicrocellare Quellung der Hydratcellulose in Wasser.....	269
7. Vergleich der Ergebnisse der Dichtemessungen mit den an anderen Cellulosefasern gewonnenen	270
8. Frühere Arbeiten über Dichtemessungen an nativer Cellulose und an porösen Körpern im allgemeinen	277
B) Experimenteller Teil:	
1. Versuchsmaterial	280
2. Makro- und Mikromethodik	280
3. Bestimmung des Wassergehaltes.....	280
4. Die Konditionierung.....	282
5. Aufnahme der Sorptionsisothermen	283
6. Die Dichtemessungen an Modellfäden	285
7. Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens	286

Zusammenfassung.

Bei der theoretischen Deutung von Dichtemessungen an Cellulosepräparaten und ähnlichen quellenden Systemen hat man bisher übersehen, daß der Dichtebegriff im üblichen Sinne ein typisch makroskopischer ist. Bei seiner kritiklosen Extrapolation auf Systeme deren Dispersion zum Teil bis in molekulare Dimension hinein reicht, gelangt man dann leicht zu unklaren oder gar falschen Vorstellungen. Die Raumerfüllungsverhältnisse in solchen Systemen sind eher ähnlich den in Packungen von Kugeln und von festen Teilchen verschiedener Größe und Form vorliegenden zu behandeln.

*) 10. Mitteilung aus dem Institut für Celluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Unter diesem Gesichtspunkt können die Dichteverhältnisse im System Cellulose-Wasser nunmehr weitgehend geklärt werden, wie an Hand von neuen Messungen an Modellfäden aus regenerierter Cellulose und früheren Messungen an Baumwollefasern gezeigt wird.

Die schon früher von P. M. Heertjes angefochtene Hypothese einer Verdichtung des aufgenommenen Wassers als Ursache der stattfindenden Kontraktion und der hohen in Wasser ermittelten Dichte erweist sich als überflüssig und gar irreführend.

Das äußere Volum trockener Cellulosepräparate, wie es durch Dichtemessungen in nicht eindringenden Flüssigkeiten bestimmt wurde, läßt sich, ähnlich dem Volum einer Kugelpackung, als Summe des „wahren“ Volums der Cellulosesubstanz und eines Anteils an leerem Raum deuten. Bei der unter Quellung erfolgenden Wasseraufnahme findet das Wasser zum Teil Platz in den leeren Räumen. Demzufolge ist die Volumzunahme anfangs geringer als dem Volum des aufgenommenen Wassers entspricht (scheinbare Kontraktion des Systems).

Aus bis auf die 3. Dezimale genauen Dichtemessungen in organischen Flüssigkeiten an Modellfäden zunehmenden Wassergehaltes geht hervor, daß die scheinbare Kontraktion bis zu einem Wassergehalt von etwa 4% einen konstanten Wert beibehält, dann rasch abnimmt und allmählich abklingt. Ab einem Wassergehalt von etwa 22% sind die von Wasser noch besetzbaren leeren Räume nunmehr angefüllt und wird weiteres Wasser mit dem normalen Volum aufgenommen. Aus den Dichtemessungen oberhalb dieses Wassergehaltes läßt sich der von der Cellulosesubstanz beanspruchte Raumanteil ermitteln.

Aus den, dem Material der Dichtemessungen entnehmbaren Volumanteilen der Cellulose, des Wassers und des leeren Raumes läßt sich nach der Regel von Gladstone und Dale der Verlauf des Lichtbrechungsvermögens in Funktion des Wassergehaltes in quantitativer Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten berechnen.

Das in dieser Rechnung eingehende Brechungsvermögen der eigentlichen Cellulosesubstanz stimmt mit dem aus den Atomrefraktionen für die Verbindung $C_6H_{10}O_5$ berechneten überein.

Der Verlauf der „scheinbaren Dichte“ des aufgenommenen Wassers in Funktion des Wassergehaltes steht in offensichtlichem Zusammenhang mit dem Verlauf der Sorptionsisothermen. Auf die Deutung dieser Erscheinungen soll erst in einer folgenden Arbeit eingegangen werden.

Bei der Hydratcellulose findet (entgegen den üblichen Angaben) auch eine gewisse Wasseraufnahme in den kristallinen Bereichen, also eine intramicellare Quellung statt; bei der nativen Cellulose ist das nicht

der Fall. Die Hauptmenge des Wassers wird jedoch bei beiden in den amorphen Bereichen gebunden.

Die „leeren Räume“ sind bei der regenerierten Cellulose erst bei einem viel höheren Wassergehalt angefüllt, als bei der nativen Cellulose. In Übereinstimmung damit ist die Packungsdichte der ersteren niedriger als die der zweiten. Die Packungsdichte im trockenen Präparat steht wahrscheinlich in engem Zusammenhang mit dem Prozentsatz des amorphen Anteiles, ebenso wie das Verhalten bei der Sorption überhaupt. Die Fortsetzung dieser Untersuchungen läßt weitere Einblicke in die quantitative Verteilung zwischen kristalliner und amorpher Substanz erhoffen.

Im experimentellen Teil wird die Methodik der auf eine Einheit in der 3. Dezimale genauen Messungen der Dichte und des Lichtbrechungsvermögens von Modellfäden bei verschiedenem Wassergehalt beschrieben. Eine neue sichere und bequeme Methode für optische Messungen an absolut trockenem Fasermaterial wird angegeben.

A) Theoretischer Teil.

1. Einleitung.

Jede Forschung die sich mit der Cellulose beschäftigt kommt auf die Dauer nicht daran vorbei, sich genauer vom Wesen der Beziehungen im System Cellulose-Wasser Rechenschaft zu geben. Bekanntlich sind diese Beziehungen nicht nur für die Praxis der Textil- und der Textilveredlungsindustrie von außerordentlich großer Bedeutung, sondern stehen sie auch in engstem Zusammenhang mit manchen grundlegenden, noch immer nicht in befriedigender Weise beantworteten Fragen, wie z. B. die Frage nach dem unterschiedlichen Verhalten nativer und künstlicher Cellulosefasern gegenüber Wasser.

In den letzten zwei Jahrzehnten sind, insbesondere aus von der englischen Baumwolleindustrie organisierten Forschungsinstituten und weiter auch aus kanadischen Laboratorien eine Reihe durchwegs ausgezeichneter Experimentalarbeiten über die Einwirkung von Wasser auf native Cellulosefasern, Zellstoff und Holz und die dabei auftretenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften dieser Materialien hervorgegangen. Obgleich diese Arbeiten viele wichtigen und grundlegenden Kenntnisse zu Tage gefördert haben, haben sie noch nicht zu einer allgemein anerkannten Theorie über den Mechanismus der Wasserbindung geführt.

Eigentümlicherweise ist auf dem Gebiete der regenerierten Cellulosefasern in analoger Forschungsrichtung noch sehr wenig gearbeitet worden, obgleich dieses nicht weniger Interesse beanspruchen dürfte. Wir haben

die Untersuchung des Systems Cellulose-Wasser erneut in Angriff genommen und uns dabei von Gesichtspunkten leiten lassen, die vom Standpunkte der Erforschung regenerierter Cellulosefasern von Interesse schienen. In dieser ersten Arbeit soll zunächst über die Raumerfüllungsverhältnisse im System Cellulose-Wasser berichtet werden an Hand von Ergebnissen, die mit isotropen Modellfäden als Versuchsobjekten erhalten wurden.

Die von Groth in seiner Chemischen Kristallographie geschriebenen Worte: „Die Volumverhältnisse sind es gerade, welche für das Verständnis der gegenseitigen Beziehungen der Körper von fundamentaler Bedeutung sind“¹⁾ schienen für unseren Fall besonders zutreffend. Der Schwerpunkt unserer Experimentalarbeit wurde gelegt auf Bestimmungen der Dichte und des Lichtbrechungsvermögens der Objekte in Verbindung mit der Aufnahme von Sorptions- und Desorptionsdampfdruckisothermen, und es wurde eine möglichst hohe Meßgenauigkeit angestrebt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung führen zu neuen Einblicken in den Mechanismus der Wasseraufnahme durch Cellulose und zu einer Deutung der Dichte- und Raumerfüllungsverhältnisse, die sich von der bisher üblichen unterscheidet. Auch die verschiedene Funktion der kristallinen und der amorphen Anteile gelangt dabei zum Ausdruck.

Die Untersuchungen sind inzwischen auch auf weitere Objekte (anisotrope und andersartig vorbehandelte Modellfäden) ausgedehnt worden. Darüber wird später berichtet werden.

Der Gang der Untersuchung war der, daß mit einem in bestimmter Weise hergestellten isotropen Fadenmaterial²⁾ eine vollständige „Sorptionsrunde“ durchlaufen wurde. Das nach seiner Herstellung bei 65 Proz. rel. F. lufttrocken vorliegende Material wurde in Wasser wiedergequollen. Das gequollene Material wurde bei stufenweise abnehmenden, genau festgelegten relativen Dampfdrücken (r. D. D.) konditioniert (Desorption) und dann wieder bei zunehmenden r. D. D. stufenweise wiederbefeuchtet (Sorption). Für jede Stufe wurden Bestimmungen des Wassergehaltes, der Dichte und des Lichtbrechungsvermögens ausgeführt. Obgleich die regelmäßig zylindrischen, etwa 0,5 mm starken Modellfäden aus mehreren Gründen für solche Untersuchungen besonders geeignet sind und gegenüber den sonstigen handelsüblichen Cellulosefasern erhebliche Vor-

¹⁾ Zitiert nach W. Biltz, Raumchemie fester Stoffe, Leipzig 1934.

²⁾ Die Darstellung isotroper Fäden aus Viskose haben wir früher beschrieben in Kolloid. Z. 81, 300 (1937). Es wurde eine Viskose mit 8% Cellulose aus dem Versuchsbetrieb der AKU verwendet. Die deformatorischen und Quellungseigenschaften dieser Fäden waren Gegenstand mehrerer früherer Veröffentlichungen (meistens in der Kolloid. Z. erschienen).

teile aufweisen, hat man damit aber den Nachteil einer langsameren Gleichgewichtseinstellung. Den experimentellen Schwierigkeiten des bearbeiteten Gegenstandes entsprechend, war die Anwendung mehrerer Kunstgriffe und neuer Methoden, insbesondere die Ausarbeitung geeigneter Mikromethoden erforderlich.

Wir werden, der bequemeren Übersicht wegen, zunächst die experimentellen Ergebnisse und theoretischen Gesichtspunkte behandeln und über die Untersuchungstechnik getrennt im experimentellen Teil berichten. Die Konditionierung der Versuchsobjekte wurde nach der „dynamischen Methode“, d. h. in dauernd strömender Luft genau eingestellter Feuchtigkeit durchgeführt. Die Wassergehaltsbestimmungen waren auf 0,1%, die Messungen der scheinbaren Dichte und des Lichtbrechungsvermögens auf eine Einheit in der dritten Dezimale genau und reproduzierbar. Sämtliche Angaben des Wassergehaltes in dieser Arbeit sind auf absolut trockene Cellulose bezogen (vergleiche den experimentellen Teil).

2. Einführendes über Dichtemessungen an porösen und quellenden Körpern.

Man hat bisher die Cellulose, wenn von ihrer Dichte die Rede war, immer bewußt oder unbewußt als „porösen“ Körper aufgefaßt.

Falls man die Dichte eines porösen Körpers durch Bestimmung des von ihm verdrängten Volums einer Flüssigkeit oder eines Gases als Medium ermitteln will, sind die folgenden Möglichkeiten zu berücksichtigen.

1. Das Medium dringt gar nicht in die Poren des Objektes ein. Im Verdrängungsversuch mißt man dann das äußere Volum des Körpers und findet seine scheinbare Dichte $d_s < d$ (d = wahre Dichte des kompakten Materiales).

2. Das Medium vermag bloß teilweise in die Poren einzudringen; man findet eine Dichte zwischen d_s und d .

3. Das Medium füllt alle Poren genau auf; man findet die richtige Dichte d .

4. Das Medium füllt zwar alle Poren auf, wird aber darin verdichtet. Man findet eine zu große Dichte, da das verdrängte Volum scheinbar kleiner ist wie im Falle 3.

Von sämtlichen dieser Möglichkeiten sind Beispiele bekannt. (Dem vierten Fall ist besonders bei Gasen begegnet worden.)

Indem nun Cellulosefasern ebenfalls als poröse Körper betrachtet wurden, war man bestrebt, sich zur Bestimmung ihrer wirklichen Dichte ein Medium aus zu suchen, das möglichst gut in sämtliche „Poren“ einzudringen vermag. Auf die früheren Arbeiten über Dichtemessungen an

Cellulosefasern werden wir hier nicht eingehen. Wir verweisen dazu auf Abschnitt 8. Es sei bloß erwähnt, daß man in Anschluß an Arbeiten über die Dichte anderer poröser Körper, wie amorpher Kohle, Heliumgas als das einzige zuverlässige Verdrängungsmedium betrachtet und die in Helium ermittelte Dichte als die „wahre Dichte“ der Fasern proklamiert hat.

Die in organischen Flüssigkeiten, wie Heptan, Benzol usw. bestimmten Dichten lagen immer niedriger als die in Helium bestimmten. Mit Wasser als Verdrängungsmedium wurden dagegen höhere Werte gefunden. In Tabelle I führen wir als Beispiel eine kleine Auswahl früherer Dichtemessungen an Cellulosepräparaten an.

Tabelle I.
Einige ältere Dichtemessungen an Cellulosefasern.

Autor	Objekt	Benutztes Verdrängungsmedium		
		Helium	Toluol	Wasser
Davidson ³⁾	Native Baumwolle	1,567	1,550	1,6095
	Merc. Baumwolle	1,550	1,536	1,6066
	Viskoseseseide	1,548	1,543	1,6084
Biltz ⁴⁾	Baumwolle		Heptan 1,540	
	Viskoseseseide		1,516	
Bredée ⁵⁾	Viskoseseseide		Benzol	
	wenig orientiert		1,513	1,604
	besser orientiert		1,519	1,608
	hochverstreckt		1,522	—
	Lilienfeldseide		1,534	1,594

Die übliche Deutung^{5a)} war die, daß die organischen Flüssigkeiten offenbar bloß teilweise in die Poren des Materials eindringen können, während das Wasser deshalb eine zu hohe Dichte liefert, weil es unter dem Einfluß starker Oberflächenkräfte in den Poren „verdichtet“ werden sollte. Man hat mehrfach die Dichte des gebundenen Wassers, sowie den „Druck“, unter welchen es derart verdichtet sein sollte, aus den Versuchsdaten berechnet und ist dabei zu sehr hohen, wenig glaubwürdigen Zahlen gekommen. Heertjes⁶⁾ hat neuerdings darauf hingewiesen, daß

³⁾ G. F. Davidson, J. Text. Inst. 18, T 175 (1927).

⁴⁾ W. Biltz, Z. physik. Chem. A 151, 13 (1930).

⁵⁾ H. L. Bredée, Unveröffentlichte Messungen aus dem Jahre 1932 (mit Genehmigung des Autors mitgeteilt).

^{5a)} Vergl. z. B. E. Valkó, Kolloidchemische Grundlagender Textilveredelung, Berlin 1937, S. 93ff.

⁶⁾ E. Filby und O. Maass, Canad. J. of Research 7, 162 (1932); vergl. hierzu P. M. Heertjes, Rec. trav. chim. 61, 751 (1942).

aus den Dichtemessungen von Filby und Maass⁶⁾ an feuchter Baumwolle in feuchtem Heliumgas in dieser Weise sogar eine Dichte des zuerst gebundenen Wassers von nicht weniger als 2,45 hervorgehen würde. Heertjes hat die Hypothese der Wasserverdichtung abgelehnt und eine andere Erklärung versucht auf die wir im 8. Abschnitt zurückkommen.

Berechnungen über das Maß der Verdichtung, sowie Überlegungen wie die von Heertjes angestellten, sind nur möglich, wenn man sich auf die in Helium bestimmte Dichte als die „wirkliche Dichte“ festsetzt. Es liegt aber kein einziger Beweis dafür vor, daß Helium tatsächlich in sämtliche Poren des Materials vorzudringen vermag. Hingegen gibt es mehrere Andeutungen dafür, daß das keineswegs der Fall ist. Heliumgas diffundiert z. B. (wie andere Gase) bloß äußerst langsam durch trockene Cellophanfolien hindurch. Dagegen ist der Permeationskoeffizient für Wasserdampf acht Zehnerpotenzen größer.⁷⁾ Es liegt daher kein triftiger Grund vor, den in Helium gemessenen Dichten einen bevorzugten Wert zuzusprechen. Hingegen weist das ganze Verhalten der Cellulose gegenüber Wasser daraufhin, daß eher Wasser die am besten und am vollständigsten eindringende Substanz wäre und daher vom Standpunkte der Theorie des porösen Körpers eigentlich gerade das geeigneteste Medium für die Dichtebestimmung sein sollte.

In dieser Arbeit werden wir aber versuchen zu zeigen, daß die bisherigen Ansichten über die Volumverhältnisse im System Cellulose-Wasser revidiert werden müssen, und daß man, falls man die Cellulosefasern mit Hinblick auf ihre Dichte als poröse Körper betrachtet, eine nicht mehr sinnvolle Anwendung des makroskopischen Dichtebegriffes vornimmt.

Zum besseren Verständnis des folgenden müssen wir erst noch einige weiteren allgemeineren Betrachtungen über Dichtemessungen vorgehen lassen. Die Dichte im üblichen Sinne (= Verhältnis des Gewichtes eines gegebenen Volums der Substanz zu dem eines gleichen Volums Wasser von 4° C) ist eine typische makroskopische Materialkonstante. Sie setzt die Betrachtung von Substanz und Bezugssubstanz als Kontinua voraus und berücksichtigt weder den atomaren Bau der Materie, noch die „molekulare Rauigkeit“ der Oberflächen. Sie ist auch nur dann eine Materialkonstante, wenn es sich um kompakte Objekte handelt, deren Dimensionen in Vergleich zu den atomären sehr groß sind. Betrachtet man hingegen kleine submikroskopische Körper oder solche mit hoch entwickelter „innerer Oberfläche“, wie z. B. Cellulosefasern, dann läßt sich der übliche Dichtebegriff nicht mehr ohne weiteres sinnvoll anwenden.

⁷⁾ Vergl. z. B. F. Horst Müller, Kolloid. Z. 100, 355 (1942) und weiter: Beihfte zu „Die Chemie“ Nr. 47, 111 (1943) (Diskussionsbemerkung).

Vom Standpunkt der Molekulartheorie müssen die Raumerfüllungsverhältnisse in festen Substanzen eher ähnlich den in Kugelpackungen vorliegenden behandelt werden. Die Bruttodichte eines Kugelhaufens ist eine Funktion der Dichte der Kugeln und der Größe der zwischen diesen verbliebenen Hohlräume.

Die Definition der Bruttodichte des Kugelhaufens bedarf aber infolge der „Rauhigkeit“ seiner Oberfläche eine besondere Umschreibung dessen, was man unter seinem Volum verstehen wird; und das kommt umso mehr darauf an, je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt ist. Betrachten wir den Haufen als porösen Körper, dessen Dichte mittels eines ebenfalls aus Kugeln der gleichen Größenordnung bestehenden Mediums bestimmt werden soll, dann ist die gefundene Zahl, außer von der eben genannten Definition, abhängig vom Größenverhältnis der Kugeln. Die Porosität des Kugelhaufens wird z. B. nur dann konstatiert, wenn die Kugeln des Mediums klein genug sind, in die freigebliebenen Räume des Haufens einzudringen. Sind sie dafür zu groß, dann ist auch noch der Fall denkbar, daß sie unter Arbeitsaufwand irgendwelcher Kräfte unter „Quellung“ des Haufens in deren Hohlräume hineingezogen werden. Die Volumzunahme des Haufens wird dabei kleiner sein als dem Gesamtvolum der eingetretenen kleineren Kugeln entspricht, da ja die letzteren zum Teil in vorher vorhandenen freien Räumen Platz finden. (Scheinbare Kontraktion.)

Es leuchtet ein, daß wir bei Dichtebestimmungen an hochdispersen Systemen mit ähnlichen Verhältnissen rechnen werden müssen, und daß wir hier weder das Vorhandensein leerer Räume in Molekülpackungen, noch die Effekte der „molekularen Rauhigkeit an den Oberflächen“ vernachlässigen dürfen.

Die Volumverhältnisse bei der Aufnahme von Wasser durch Cellulosefasern können nun ganz zwanglos in diesem Sinne gedeutet werden. Nach den heutigen Ansichten wird ja das Wasser nicht in „Poren“ zwischen übermolekularen Teilchen aufgenommen — wie es die Nägeli'sche Micellartheorie annahm — sondern in den amorphen Faserbereichen. Dabei entsteht in diesen eine molekulardisperse Verteilung zwischen Cellulose und Wasser, die der in einer gewöhnlichen Lösung vorliegenden völlig analog ist.

In dieser Arbeit stellen wir uns auf den Standpunkt, daß im System Cellulose-Wasser keine Verdichtung des Wassers stattfindet und daß die Volumverhältnisse sich additiv darstellen lassen unter Berücksichtigung von Raumerfüllungsverhältnissen ähnlich denen, die bei Packungen von Kugeln verschiedener Größe vorliegen.

Die beim Vermischen von Cellulose und Wasser auftretende Verdichtung kann man ebenso als scheinbare auffassen wie z. B. die beim (ebenfalls unter einer gewissen Wärmeentwicklung verlaufenden) Vermischen von Alkohol und Wasser auftretende. In neulich erschienenen Arbeiten ist von Dunken⁸⁾ und Harms⁹⁾ gezeigt worden, daß man die beim Zusammenbringen zweier mischbarer Flüssigkeiten auftretenden Volumkontraktionen bezw. Dilatationen nicht als die Folge einer Verdichtung unter dem Einfluß Van der Waals'scher bezw. polarer Anziehungskräfte aufzufassen braucht, sondern (wie bei den angeführten Kugelhafen-Modellen) als rein geometrische Konsequenz einer veränderten Packungsdichte, infolge der Mischung von Molekülen verschiedener Größe (und Form), quantitativ deuten kann. Diese Ergebnisse sind mit den unserigen in voller Übereinstimmung.

Betrachten wir einen idealen Einkristall der Cellulose, dann können wir diesen als eine räumliche Packung von Cellulosemolekülen vor uns sehen, die sich z. B. mit Hilfe Stuartscher Atommodelle anschaulich darstellen läßt.¹⁰⁾ In einer solchen Packung gibt es, wie in einem Kugelhafen, außerhalb der Wirkungssphären der Atome noch viele kleinere leere Räume.

Über die Bruttodichte der kristallisierten Cellulose gibt uns die Röntgenspektrographie eine unabhängige und innerhalb der Versuchsfehler einwandfreie Information. Diese aus den Abmessungen der Elementarzelle berechnete röntgenspektroskopische Dichte beträgt, nach den zuverlässigsten Literaturdaten berechnet:

für native Cellulose (Cellulose I)	1,59 ²
für Hydratcellulose (Cellulose II)	1,58 ³

Die Reciproken dieser Zahlen, die spez. Volumina, sind 0,628 bezw. 0,632.

Die Unsicherheit in diesen Zahlen ist mit mindestens 1/2 Proz. zu bewerten, sodaß die dritte Dezimale schon nicht mehr sicher ist.

Berechnen wir mit Hilfe des früher analysierten Molekülmodelles der Cellulose¹⁰⁾ die Summe der Wirkungssphären sämtlicher Atome, dann ergibt sich in Verbindung mit diesen Dichtewerten ein verbleibender leerer Raum von rund 30 Prozent, ein Wert, der dem für Kugelpackungen üblichen entspricht.¹¹⁾

Haben wir es nicht mit einer idealen gittermäßigen, sondern mit einer weniger geordneten Packung von Molekülen zu tun, sowie sie in den

⁸⁾ H. Dunken, Z. physik. Chem. B 53, 264 (1943).

⁹⁾ H. Harms, Z. physik. Chem. B 53, 280 (1943).

¹⁰⁾ Vergl. P. H. Hermans, J. de Booy und Chr. J. Maan, Kolloid. Z. 102, 169 (1943).

¹¹⁾ Vergl. z. B. E. Manegold, Kolloid. Z. 96, 186 (1941).

amorphen Anteilen der trockenen Faser vorliegt, dann werden die intermolekularen leeren Räume im allgemeinen noch etwas größer sein. Es hat aber keinen Sinn, auf diese intermolekularen leeren Räume die Vorstellung des porösen Körpers anzuwenden.

Wir können nicht erwarten, daß diese „leeren Räume“ durch die Moleküle eines flüssigen oder gasförmigen Imbibitionsmittels völlig besetzbar sind. Infolge des Prinzipes der Kugelpackung wird sich immer bloß ein von der Größe und Form dieser Moleküle abhängiger Teil dieser Räume als „besetzbar“ erweisen.

Wenn wir weiterhin über den in einem System aus Wasser und Cellulose noch vorhandenen leeren Raum reden, ist es daher zweckmäßig, zwischen dem gesamten außerhalb der Wirkungssphären der Moleküle überhaupt vorhandenen und dem noch durch Wasser besetzbaren leeren Raum einen Unterschied zu machen. Den zuletzt genannten leeren Raumanteil werden wir als „besetzbaren leeren Raum“ bezeichnen.

Dringen nun fremde Moleküle, z. B. Wassermoleküle, von außen her in die Cellulose hinein, dann hängt es vom Größenverhältnis dieser Moleküle zu den vorhandenen leeren Räumen ab, ob sie darin ohne weiteres oder nur nach einer gewissen Aufweitung (Quellung) Platz finden. Im ersteren Falle findet gar keine Volumzunahme statt, im zweiten Falle eine Volumzunahme die kleiner ist, als dem Volum des eingedrungenen Wassers entspricht. Der Betrag der auftretenden Kontraktion ist gleich dem Volum des vom Wasser angefüllten „besetzbaren“ leeren Raumanteiles.

Es ist aber, wie gesagt, nicht angängig mit diesen Verhältnissen Dichtebetrachtungen im makroskopischen Sinne zu verbinden.

Die Modellbetrachtung zeigt, daß im Cellulosegitter keine Hohlräume vorliegen, die überhaupt groß genug sind, ein Wassermolekül aufzunehmen. Sollte in irgend einem Fall Wasser ins Gitter eintreten (wir werden sehen, daß dieser Fall entgegen den üblichen Angaben tatsächlich zutrifft), so muß das also mit einer Gitteraufweitung einhergehen. Angesichts der schon vorhandenen leeren Räume braucht aber die Volumzunahme des Gitters keineswegs dem Volum des eingetretenen Wassers gleich zu sein: sie wird vielmehr dabei zurückbleiben. Ein Teil dieser leeren Räume wird nunmehr durch Wasser „besetzbar“. Das heißt aber, daß makroskopisch eine Kontraktion stattfindet.

Handelt es sich um das Eindringen von Wasser in die amorphen Anteile, dann sind analoge Volumverhältnisse zu erwarten. Da hier die von vorneherein vorliegenden Hohlräume durchschnittlich größer sind, wird die bei der Wasseraufnahme eintretende Kontraktion noch größer sein.

Ist die eingedrungene Wassermenge über ein bestimmtes Maß gestiegen, dann liegen allseitig von Wassermolekülen umgebene Celluloseketten vor. Bei weiterer Aufnahme von Wasser werden nunmehr Wassermoleküle gegen Wassermoleküle statt Wassermoleküle gegen Cellulosemoleküle gestapelt. Die Kontraktion hört dann auf und die Volumzunahme des Systems entspricht von hier an dem Volum des eingedrungenen Wassers.

Wollte man Dichtebetrachtungen im üblichen Sinne bei solchen gequollenen Systemen anstellen, dann wäre man also genötigt, diese auch auf eine einzelne Molekülkette anzuwenden. Das ist aber kaum zweckmäßig, ebensowenig wie es geläufig ist, von der „Dichte“ gelöster Zucker in Wasser zu reden. Eher kann man die Volumbeanspruchung an sich in Betracht ziehen. Diese ist dann aber keine für die gelöste Substanz spezifische Größe mehr, sondern ebenso von der Art des Lösungsmittels abhängig.

Man hat sich zu vergegenwärtigen, daß bei der praktischen Dichtebestimmung quellender Körper in einem Quellungsmedium als Verdrängungsmedium Werte erhalten werden, die eine Komponente enthalten, welche im obigen Sinne als die „Dichte“ gelöster Moleküle zu bewerten wäre, und zwar in desto größerem Umfange, je weiter in der gequollenen Substanz die Dispergierung bis zu molekularen Dimensionen fortgeschritten ist.

Es ist also klar, daß der gefundene Dichtewert sowohl von dem Dispersitätsgrad sowie vom Quellungsmedium abhängig sein wird.

Bei der Cellulose wird z. B. die in Wasser als Verdrängungsflüssigkeit bestimmte „Dichte“ von dem Mengenverhältnis zwischen kristalliner und amorpher Substanz abhängig sein, wenn die Packung des Systems Cellulose-Wasser in den amorphen Bereichen eine dichtere ist als in den kristallinen. Wir brauchen uns auch nicht darüber zu wundern, daß die „Dichte der Cellulose in Wasser“ einen höheren Wert liefert als die röntgenspektroskopisch bestimmte Dichte der kristallisierten Cellulose.

In einer nicht quellenden, in den amorphen Bereichen nicht eindringenden Flüssigkeit, wird die Dichte der trockenen Cellulose, infolge der weniger dichten Packung der Cellulosemoleküle in den amorphen Anteilen dagegen niedriger gefunden werden als die Röntgendichte. Ein Blick auf Tabelle I zeigt, daß dieser Sachverhalt tatsächlich vorliegt. Auch das Helium vermag offenbar weniger weit in die amorphen Anteile einzudringen als das Wasser.

Wir haben gefunden, daß die Dichte in Wasser der Erwartung gemäß mit der Art der Vorbehandlung des Präparates variiert. Angesichts der oben entwickelten Gedanken wird diese Größe, deren genauere Erfor-

schung bisher sehr vernachlässigt worden ist, nun aber zu einer überaus interessanten Kennzahl. Darauf soll jedoch erst in einer späteren Arbeit weiter eingegangen werden.

3. Die Dampfdruckisothermen.

Die für die Sorption und Desorption bei $20^\circ \pm 2^\circ$ aufgenommenen Dampfdruckisothermen sind in Abb. 1 dargestellt worden. In dieser Abb.

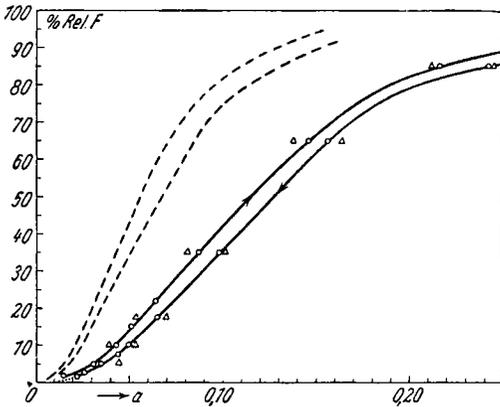


Abb. 1. Sorptionsisothermen für isotrope Modellfäden (ausgezogene Kurven; \circ beobachtete Punkte); Δ Punkte für eine normale Viskosekunstseide; gestrichelte Kurve, isothermen für native Baumwollcellulose nach Beobachtungen von Urquhart und Williams, J. Text. Inst. 15, 138 (1924). Temperatur 20°C .

sind ebenfalls einige an gewöhnlicher Kunstseide aufgenommene Punkte und die von Urquhart und Williams¹²⁾ für native Baumwolle aufgenommenen Isothermen eingetragen worden. Die Beobachtungen mit deren Hilfe die Kurven konstruiert wurden, sind für die Modellfäden in Tabelle III, für die übrigen Materialien in Tabelle II zusammengestellt. Hier sind auch Beobachtungen von uns selbst an nativer Ramie wiedergegeben, die von den für Baumwolle gefundenen nur wenig verschieden sind.¹³⁾

Wir wollen uns hier auf folgende Bemerkungen beschränken:

1. Zwischen den Isothermen der isotropen Modellfäden und denjenigen der gewöhnlichen technischen Viskoseseide ist bloß wenig Unterschied vorhanden. Die Hysteresis-Schleife ist für erstere nur etwas schmaler als für letztere. Bei gleichem Wassergehalt ist der Dampfdruck bei der Sorption höher als bei der Desorption.

2. Die Isotherme der nativen Cellulose liegt bei gegebenem Wassergehalt bei viel höheren Dampfdrücken als die der regenerierten Cellulose, wie schon öfters von früheren Autoren festgestellt worden ist. (Die mercerisierte native Cellulose nimmt dazu eine Mittelstellung ein.)

3. Betrachtet man den S-förmigen Verlauf des Dampfdruckes mit zunehmendem Wassergehalt, dann unterscheidet man drei Haupt-

¹²⁾ A. R. Urquhart und A. M. Williams, J. Text. Inst. 15, T 138 (1924).

¹³⁾ Verwendet wurden gereinigte und gebleichte Ramiefasern.

abschnitte. Zunächst findet bloß eine geringe Steigung des Dd statt. Die ersten Procente Wasser werden bekanntlich sehr fest und unter erheblicher Wärmetönung¹⁴⁾ gebunden. Darauf steigt der Dd steiler und zuletzt über ein großes Gebiet nahezu linear mit dem Wassergehalt an. Schließlich biegt die Kurve wieder stark um und werden für gleiche Dd-Erhöhungen immer größere Mengen Wasser gebunden.

4. Die Hauptabschnitte der *S*-Kurven erstrecken sich bei sämtlichen Materialien ungefähr über die gleichen Dampfdruckgebiete.

Erst in einer späteren Arbeit werden wir auf die Deutung der Sorptionskurven nativer und regenerierter Cellulose eingehen.

Tabelle II.

Sorptions- und Desorptionswerte für Viskosekunstseide und native Ramiefasern bei 20° in Vergleich mit den gleichen Werten für native Baumwolle nach Urquhart und Williams.

rel. Dd	g aufgenommenes Wasser pro 100 g trockenes Material		
	Viskoseseide	native Ramie	Baumwolle (nativ)
Sorption			
0,015	—	—	~0,75
0,025	—	1,1	1,0
0,05	—	1,60	1,45
0,10	3,95	2,25	2,1
0,175	5,40	2,95	2,80
0,35	8,04	4,32	4,3
0,65	13,80	7,45	7,0
0,85	21,15	10,55	10,9
Desorption			
0,85	24,45	—	13,0
0,65	16,43	8,28	8,45
0,35	10,06	5,16	5,20
0,175	6,94	3,71	3,25
0,10	5,30	2,84	2,50
0,05	4,44	1,82	1,72
0,025	—	1,24	1,15

4. Die Dichte isotroper Cellulosefäden in Abhängigkeit ihres Wassergehaltes.

Unsere isotropen Modellfäden stellen bekanntlich rein zylindrische, mikroskopisch völlig strukturlose dem „Roßhaar“ ähnliche Gebilde dar. Im Gegensatz zu den üblichen Textilfasern läßt sich ihr Volum durch direktes Ausmessen ihrer Länge und ihres Durchmessers leicht auf etwa

¹⁴⁾ G. H. Argue und O. Maass, *Canad. J. of Research*, **10**, 569 (1935).

1% genau bestimmen. Kennt man außerdem ihr Gewicht, dann läßt sich auch ihre Dichte mit entsprechender Genauigkeit berechnen. In dieser Weise haben wir früher für Fäden mit 14,5 Proz. Feuchtigkeit eine Dichte von 1,47 und für getrocknete Fäden 1,50 bestimmt,¹⁵⁾ Werte, die sich hier innerhalb der Meßgenauigkeit als richtig erweisen werden.

Wir konnten einwandfrei nachweisen, daß organische Flüssigkeiten wie Toluol, Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff in diese Fäden gar nicht eindringen, wenigstens nicht nachweislich in den für genaue Verdrängungsmessungen in solchen Flüssigkeiten erforderlichen Zeiten. Es gilt dies sowohl für die absolut trockenen, wie für die feuchten Objekte. Damit war die Möglichkeit gegeben, genaue Messungen ihres äußeren Volums und damit ihrer Dichte anzustellen. Die Messung wurde mit kurzen Fadenstückchen nach der Schwebemethode ausgeführt und zwar so,

Tabelle III.

Scheinbare Dichte d_a isotroper Cellulosefäden mit zunehmendem Wassergehalt und das daraus berechnete Volum v_a in cm^3 von 1 g Cellulose mit dem Wassergehalt α . (Die erste Spalte gibt den relat. Dampfdruck mit der das Material bei 20° in Gleichgewicht steht.)

Relat. Dd	g Wasser auf 1 g Cellulose (α)	d_a	v_a
Desorption			
0,85	0,242	1,439	0,863
0,65	0,156	1,474	0,784
0,35	0,098	1,502 ^s	0,731
0,17 ^s	0,065	1,513 ^s	0,704
0,07 ^s	0,044	1,516	0,688
0,05	0,035	1,517	0,682
0,02 ^s	0,026	1,515 ^s	0,677
0,01 ^s	0,022	1,516	0,674
0	0	1,512	0,661
Sorption			
0,015	0,016	1,514	0,671
0,05	0,031	1,516	0,680
0,10	0,043	1,517	0,688
0,15	0,051	1,516 ^s	0,693
0,22	0,064	1,513	0,703
0,35	0,087	1,507	0,721
0,65	0,146	1,481	0,774
0,85	0,216	1,450	0,839
Pyknometrische Bestimmungen			
—	0,233	1,437	0,858
—	0,326	1,394	0,951
—	0,368	1,378	0,993
—	0,389	1,372	1,012

¹⁵⁾ P. H. Hermans, Kolloid. Z. 83, 73 (1938).

daß diejenige Mischung von Nitrobenzol ($d_4^{20} = 1,203$) und Tetrachlorkohlenstoff ($d_4^{20} = 1,594$) aufgesucht wurde, in der die Fäden schwebten. Aus der Zusammensetzung und der Temperatur der Mischung ergab sich dann ihre Dichte. Die Messungen waren auf eine Einheit in der 3. Dezimale (also auf etwa 0,7 Promille) genau. Für die fünf höchsten Wassergehalte wurde die Dichte pyknometrisch in Xylol bestimmt (vergl. den experimentellen Teil).

Die Ergebnisse dieser Messungen in Funktion des Wassergehaltes a in g pro g absolut trockenes Material zeigt Abb. 2. Die Zahlenwerte sind in Tabelle III zusammengestellt.

Die Dichte des absolut trockenen Materials ist 1,512, sie steigt bei zunehmendem Wassergehalt zunächst an, erreicht gegen 4% Feuchtigkeit ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Zwischen 20 und 25% Wasser zeigt die Kurve wieder einen Biegepunkt.

Ein Blick auf Abb. 2 zeigt zunächst folgendes Ergebnis: Für einen gegebenen Wassergehalt findet man die gleiche Dichte auf der Sorptions- wie auf der Desorptionskurve. (Der jeweils entsprechende relat. Dampfdruck ist dann natürlich verschieden und auf der Desorptionskurve am niedrigsten.)

An Hand der Dichtemessungen können wir nun berechnen, wie das Volum von 1 g des absolut trockenen Materials ($1 : 1,512 = 0,661 \text{ cm}^3$) mit zunehmender Feuchtigkeit anwächst, mit anderen Worten, die Quellung des Materials ermitteln.

Es sei d_a die Dichte des Materials mit einer Feuchtigkeit von a g Wasser pro g Cellulose und v_a das gesuchte Volum. Dann ist somit:

$$v_a = \frac{1 + a}{d_a}. \tag{1}$$

Die in dieser Weise ermittelte Quellung von 1 g des trockenen Materials ist in Abb. 3 in Funktion des Wassergehaltes a dargestellt worden. Diese Darstellung der Dichtemessungen ist in Bezug auf die später folgenden Betrachtungen am anschaulichsten.

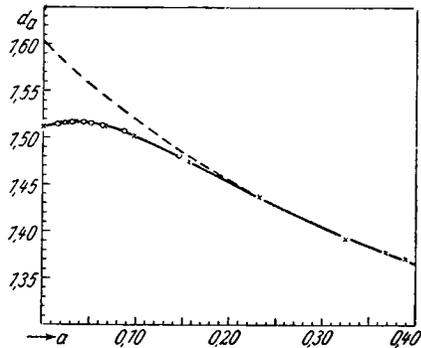


Abb. 2. Verlauf der Dichte isotroper Modellfäden in Funktion des Wassergehaltes a (o Desorptionspunkte, x Sorptionspunkte). — Gestrichelte Kurve: Additiv berechnete Dichte für Mischungen von Cellulose $d = 1,603$ mit Wasser $d = 1$. Die beiden Kurven treffen sich zwischen 20 und 25% Wassergehalt.

Wir sehen, daß von Anfang der Sorption an eine Quellung auftritt; bei etwa 4% Feuchtigkeit wird dann die Quellung auf einmal stärker. Daß die Dichte bis 4% Feuchtigkeit zunächst ansteigt (Abb. 2), kommt bloß daher, daß die anfängliche Volumzunahme bedeutend kleiner ist, als dem Volum des aufgenommenen Wassers entspricht. Hier kommt also die schon öfter beobachtete und diskutierte Volumkontraktion beim Zu-

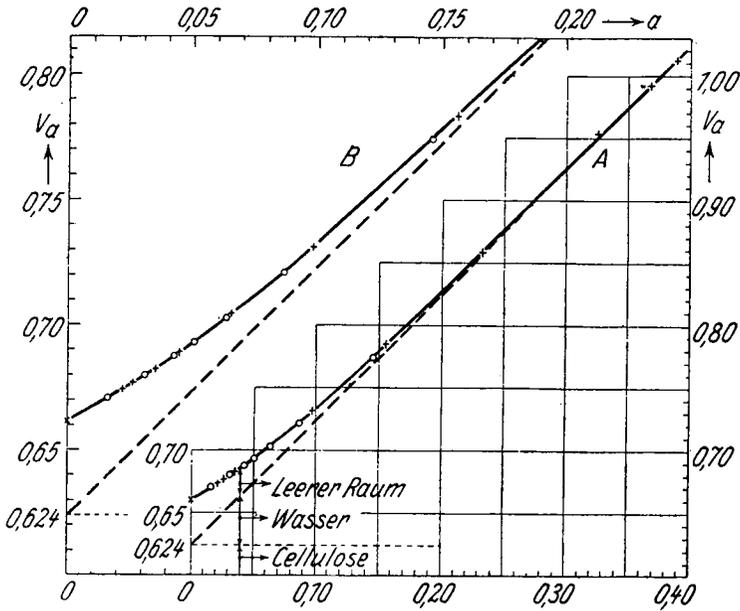


Abb. 3. Quellungsvolum v_a von 1 g trockener Cellulose in Funktion des Wassergehaltes a ; \circ Desorptions-, \times Sorptionspunkte. Der linke Teil der Figur (zu den Maßstäben links und oben) ist eine vergrößerte Darstellung des ersten Abschnittes des rechten Teiles (zu den Maßstäben rechts und unten). Die gestrichelte Kurve unter 45° stellt das additive Volum von Cellulose vom spez. Volum 0,624 mit dem des Wassers dar. Ihr vertikaler Abstand zu der ausgezogenen Kurve ist ein Maß für die vorhandenen, noch durch Wasser besetzbaren leeren Räume; sie verschwinden zwischen 20 und 25% Wassergehalt.

sammentreten von Cellulose und Wasser zum Ausdruck. Es ist klar, daß der Differentialquotient $\frac{dv_a}{da}$ (also der Tangens des Neigungswinkels der Kurve in Abb. 3) das scheinbare spez. Volum, mit dem das Wasser gebunden wird, darstellt. Der Kotangens dieses Neigungswinkels stellt somit die scheinbare Dichte des gebundenen Wassers dar.

Wir haben die Beobachtungen in großem Maßstab möglichst genau auf Millimeterpapier aufgetragen und dann die wahrscheinlichste Kurve durch die aufgetragenen Meßpunkte gelegt. Darauf wurde mit Hilfe eines Prismenderivators von zwei Beobachtern der Verlauf des Neigungswin-

kels bestimmt. Die hieraus berechnete scheinbare Dichte des gebundenen Wassers zeigt Abb. 4. Man sieht, daß diese bis etwa 4% Wasser ein wenig über 1,6 beträgt, dann rasch herunter sinkt, und zwischen 20 und 25% Wassergehalt den Wert 1 erreicht. Die Meßgenauigkeit erlaubt nicht, diesen Punkt ganz genau festzulegen.

Aus den vier letzten (pyknometrisch bestimmten) Punkten in der Abb. 3 ergibt sich eine Dichte des gebundenen Wassers von 1.

Wir wollen uns gemäß den im 2. Abschnitt entwickelten Gedanken auf den Standpunkt stellen, daß die „Verdichtung des Wassers“ eine scheinbare ist und, ebenso wie in den dort gegebenen Kugelpackungs-Modellen, bloß vorgetäuscht wird, indem die Wassermoleküle z. T. in noch vorhandenen leeren Räumen des trockenen Präparates Platz finden.

Das wirkliche Volum v_0 des trockenen Präparates mit 1 g Cellulose können wir uns dann denken als die Summe eines spez. Volum φ_w der eigentlichen Cellulose und von $(v_0 - \varphi_w)$ cm³ leerem Raum (vergl. Abschn. 2). Nimmt das Präparat nun a Gramm (= a cm³) Wasser auf, dann ist sein Volum:

$$v_a = \varphi_w + a + \text{noch verbleibender besetzbarer leerer Raum.} \quad (2)$$

Der verbleibende besetzbare leere Raum, den wir weiterhin als leeren Raum schlechthin bezeichnen werden, wird mit der Wasseraufnahme allmählich kleiner werden und schließlich auf Null heruntergehen, wenn die maximale Packungsdichte zwischen Cellulose und Wasser erreicht ist. Von diesem Augenblick an wird weiteres Wasser mit einer seinem Volum genau entsprechenden Volumzunahme, d. h. mit der scheinbaren Dichte = 1 gebunden werden. Es wird dann also:

$$v_a = \varphi_w + a. \quad (3)$$

Aus den vier letzten der in Tabelle III zusammengestellten Messungen, die diesem Sachverhalt entsprechen, läßt sich nach (1) und (3) der Wert von φ_w aus den für d_a und a beobachtete Werte berechnen. Man findet so $\varphi_w = 0,6248 - 0,6246 - 0,624 - 0,624$. Das Reciproke dieser Zahlen ist $1,601 - 1,601 - 1,603 - 1,603$.

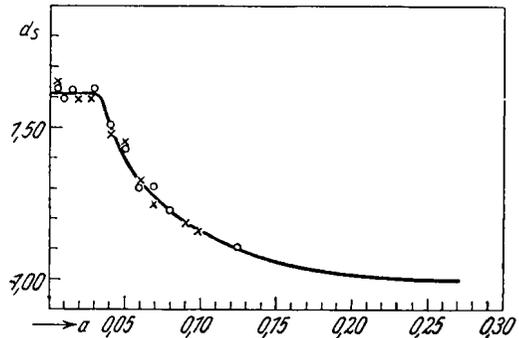


Abb. 4. Differentialkurve der Kurve aus Abb. 3. Sie stellt den Verlauf der scheinbaren Dichte, mit der das Wasser bei der Quellung aufgenommen wird, dar (Bestimmungen mit dem Prismenderivator von zwei Beobachtern).

Es ist klar, daß diese Zahl identisch sein soll mit der in Wasser bestimmten Dichte des Präparates, da φ_w das Wasservolum ist, das von 1 g des trockenen Präparates in Wasser verdrängt wird. Ein Blick auf Tabelle I zeigt, daß die aus unseren Versuchen hervorgehende Dichte d_w tatsächlich unweit entfernt liegt von den in der Literatur für die Dichte in Wasser angegebenen Zahlenwerten.

Auf der Ordinate von Abb. 3 haben wir das derart ermittelte Volum φ_w von 1 g Cellulose zu 0,624 aufgetragen. Die hiervon ausgehende gestrichelte Gerade stellt dann den jeweiligen Wert von $\varphi_w + a$, also die Summe der Volumina von Cellulose und aufgenommenem Wasser dar. Der vertikale Abstand von dieser Gerade zu der v_a Kurve stellt nach (2) den jeweils im Präparat noch vorhandenen „leeren Raum“ dar. Wir bekommen in dieser Weise eine anschauliche Darstellung der Raumverhältnisse im Präparat. Wir sehen dann auch, daß nach dieser Darstellung ab einer Wasseraufnahme von etwa 22% die besetzbaren freien Räume angefüllt sind und weiteres Wasser nunmehr mit dem normalen spezifischen Volum aufgenommen wird.

In Abb. 2 ist noch eine gestrichelte Kurve eingetragen, die angibt, welche Bruttodichte ein Präparat aufweisen würde, das durch einfache additive Mischung von 1 g Cellulose mit dem Volum $\varphi_w = 0,624$ mit a cm³ Wasser entsteht. Sie stellt also die Funktion

$$\frac{1 + a}{a + \varphi_w} \quad (4)$$

dar. Die gestrichelte Kurve trifft die experimentelle d_a -Kurve natürlich ebenfalls bei etwa 22% Wassergehalt. Wir sehen auch, daß von diesem Punkte an die weiteren Beobachtungen sich gut der gestrichelten Kurve anpassen.

Bevor wir weitergehen, müssen folgende Bemerkungen gemacht werden:

1. Der durch graphische Extrapolation, bzw. durch Berechnung aus den pycnometrischen Bestimmungen erhaltene φ_w Wert sollte, wie gesagt, mit der direkt experimentell in Wasser bestimmten Dichte des Präparates identisch sein. Es hat sich ergeben, daß dies zwar mit guter Annäherung, aber nicht ganz genau der Fall ist. Die nach einer besonders genauen Methode direkt in Wasser bestimmte Dichte wurde ein wenig (0,8%) höher gefunden. Der Grund dafür ist wohl, daß die Lage der Asymptote an der Kurve in Abb. 3 schwer genau zu bestimmen ist und schon von kleinen Versuchsfehlern merklich beeinflußt werden kann.

2. Die hier entwickelte theoretische Deutung der Dichtemessungen ist bis so weit zwar eine anschaulichere als die bisher von anderen Autoren

gegebene, aber dennoch können die Beobachtungen an sich ebensogut im Sinne eines porösen Körpers mit Verdichtung des Wassers in den Poren beschrieben werden. Es ist daher noch auf anderem Wege zu zeigen, daß die neue Deutung den Vorzug verdient. Das werden wir im nächsten Abschnitt versuchen.

3. Die entwickelte allgemeine Deutung der Volumverhältnisse gibt noch keine Rechenschaft von dem auffallenden Verlauf der scheinbaren Dichte des gebundenen Wassers (Abb. 4), namentlich nicht von ihrem raschen Abfallen ab etwa 4% Feuchtigkeit, das mit einer ziemlich abrupt stattfindenden Änderung der Richtungskonstanten der d_a und v_a Kurven (Abb. 2 u. 3) zusammentrifft.

5. Das Lichtbrechungsvermögen isotroper Cellulosefäden in Abhängigkeit ihres Wassergehaltes.

Es war bisher noch nicht gelungen die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens der Cellulose vom Feuchtigkeitsgehalt quantitativ richtig zu deuten. Die Fruchtbarkeit des im vorangehenden Abschnittes entworfenen Bildes der Volumverhältnisse zeigt sich darin, daß wir mit deren Hilfe das optische Verhalten nunmehr richtig berechnen können.

Bei den isotropen Fäden haben wir es mit nur einem Brechungsindex (n_{iso}) zu tun. (Für eine ganz geringe Restanisotropie wurde korrigiert; siehe den Versuchsteil.) Der Brechungsindex wurde unter dem Mikroskop nach der Beckeschen Methode für Natriumlicht gemessen. Als Immersionsflüssigkeit kamen Mischungen von Butylstearat und Trikresylphosphat zur Anwendung, deren Brechungsvermögen vorher genau eingestellt worden war und es wurde dafür gesorgt, daß der Feuchtgehalt der Präparate sich während der Messung nicht ändern konnte. Die Temperatur des Präparates wurde während der Messung mit Hilfe eines Thermoelements kontrolliert. (Für eine genauere Beschreibung der Methodik verweisen wir auf den Versuchsteil.)

Das Ergebnis der Messungen zeigt Abb. 5 (ausgezogene Kurve; Zahlenwerte in Tabelle IV). Man sieht, daß der Brechungsindex bei zunehmendem Wassergehalt zunächst nahezu konstant bleibt (bezw. ein sehr flaches Maximum durchläuft) und dann ab 3,5—4% Wasser abfällt.

Man kann nun das Brechungsvermögen eines aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzten Mischkörpers mit sehr guter Annäherung nach der Regel von Gladstone und Dale berechnen, falls die Volumanteile und das Brechungsvermögen der einzelnen Komponenten bekannt sind.¹⁶⁾ Diese Regel besagt, daß die Größe

¹⁶⁾ Vergl. C. Dieterici, Ann. d. Physik **67**, 337 (1922).

$$\frac{n-1}{d}$$

für Mischungen eine additive Größe darstellt (n = Brechungsindex, d = Dichte). Führen wir statt der Dichte d , ihren reziproken Wert, das spez. Volum φ ein, dann lautet die Mischregel für g_m Gramm einer Mischung mit g_1, g_2, g_3, \dots Gramm der Komponenten:

$$g_m (n_m - 1) \varphi_m = g_1 (n_1 - 1) \varphi_1 + g_2 (n_2 - 1) \varphi_2 + \text{usw.} \quad (5)$$

Wir können nun unsere Präparate als Mischkörper von Cellulose, Wasser

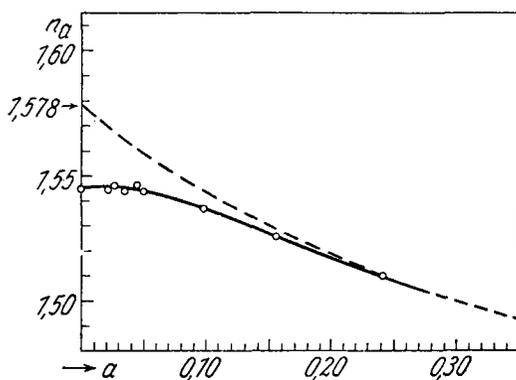


Abb. 5. Verlauf des Lichtbrechungsvermögens isotroper Modellfäden in Funktion des Wassergehaltes a (Natriumlicht). Gestrichelte Kurve: additiv berechnetes Brechungsvermögen für Mischungen von Cellulose $n_D = 1,578$ und Wasser $n_D = 1,333$. Die Kurven fallen etwas oberhalb 20% Wassergehalt zusammen.

und leerem Raum in den nach Abb. 3 gegebenen Volumverhältnissen betrachten und nach (5) ihr Brechungsvermögen berechnen. Es sei n_0 der Brechungsindex des trockenen Präparates,

n_a der Brechungsindex des feuchten Präparates,

n_w der Brechungsindex der Cellulose von der Dichte $d_w = 1,603$,

n der Brechungsindex des Wassers = 1,333.

φ_0 = spez. Volum des trockenen Präparates ($= v_0$),

φ_a = spez. Volum des feuchten Präparates.

Da der Brechungsindex des leeren Raumes = 1 und für diesen also $n - 1 = 0$ ist, geht dessen Anteil nicht in die Rechnung ein. Es ist somit für 1 g trockene Cellulose

$$(n_0 - 1) \varphi_0 = (n_w - 1) \varphi_w \quad (6)$$

und für 1 g trockene Cellulose mit a g Wasser

$$(1 + a) (n_a - 1) \varphi_a = (n_w - 1) \varphi_w + a (n - 1) \quad (7)$$

oder unter Berücksichtigung von (6):

$$(1 + a) (n_a - 1) \varphi_a = (n_0 - 1) \varphi_0 + a (n - 1). \quad (8)$$

Gleichung (8) gibt zu erkennen, daß wir n_a berechnen können aus n_0 und n . Wir brauchen also zur Prüfung der Formel den Brechungsindex n_w gar nicht zu kennen. Ist n_0 bekannt, dann kann n_a berechnet werden. In der

Tabelle IV sind die beobachteten und berechneten Brechungsindices zusammengestellt worden.

Tabelle IV.

Beobachtete und nach der Regel von Gladstone und Dale an Hand der Formel (8) berechnete Brechungsindices feuchter Präparate in Funktion des Wassergehaltes ($n_0 = 1,545$; $n = 1,333$) (Desorptionsreihe).

g Wasser pro g Cellulose	n_a beob.	n_a ber.
0	1,545	—
0,022	1,545	1,545
0,026	1,546	1,545
0,035	1,544	1,545
0,044	1,546	1,545
0,050*)	1,544	1,544
0,098	1,537	1,537
0,156	1,526	1,526
0,242	1,510	1,510

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Daß frühere Versuche, das Brechungsvermögen feuchter Cellulose zu berechnen, gescheitert sind und man dann auf eine Anomalie geschlossen hat¹⁷⁾, liegt bloß daran, daß die richtigen Volumverhältnisse nicht berücksichtigt wurden. Umgekehrt zeigt die jetzt erhaltene gute Übereinstimmung mit der Theorie die Fruchtbarkeit der vorher entwickelten Anschauungen.

Wir können nun nach Gleichung (6) auch berechnen, welcher Wert dem Brechungsvermögen n_w einer Cellulosesubstanz von der Dichte $d_w = 1,603$ zukommt. Wir finden dann 1,578. Für das Brechungsvermögen bei der röntgenographisch bestimmten Dichte der kristallinen Cellulose finden wir:

- für native Cellulose (Cellulose I) $n_{iso} = 1,574$
- für Hydratcellulose (Cellulose II) $n_{iso} = 1,570$.

In einer späteren Abhandlung werden wir auf diese Werte zurückgreifen; sie stellen die Größe $\frac{1}{3}(n_\alpha + 2n_w)$ dar, worin n_α und n_w die beiden Hauptbrechungsindices der kristallinen Cellulose bedeuten.

In der Abb. 5 haben wir als gestrichelte Kurve den berechneten Verlauf des Brechungsvermögens eines Mischkörpers aus Cellulose (mit $n = 1,578$) und Wasser (mit $n = 1,333$) ohne zusätzliche leere Räume

*) Die bei diesem Wassergehalt beobachtete Dichte steht nicht in Tabelle III; sie betrug 1,513.

¹⁷⁾ M. Meyer und A. Frey Wyssling, *Helv. chim. acta* 18, 1408 (1935); P. H. Hermans und P. Platzeck, *Rec. trav. chim.* 58, 1001 (1939).

eingetragen. Die Kurve ist somit nach der Gleichung:

$$n_a - 1 = \frac{(n_w - 1) \varphi_w + 0,333a}{\varphi_w + a} \quad (9)$$

($n_w = 1,578$; $\varphi_w = 0,624$) berechnet worden. Sie trifft die experimentelle Kurve bei etwa 22% Wassergehalt, wo die leeren Räume mit Wasser angefüllt sind. Würde man nicht den vorhandenen leeren Raum mit in Rechnung setzen, so würde man für den Brechungsindex des zuerst gebundenen Wassers den Wert von 1,530 einsetzen müssen, um der Regel von Gladstone und Dale zu genügen! Man kommt hier also zu ebenso unwahrscheinlichen Zahlen, wie für die scheinbare Dichte des Wassers.

Eine unabhängige Bestätigung des hier aus den Beobachtungen abgeleiteten Brechungsvermögens der isotropen Cellulose ergibt sich noch aus der Molrefraktion:

$$\frac{n - 1}{d} \cdot M \quad (10)$$

für die Verbindung $C_6H_{10}O_5$, die man aus der Summe der Atomrefraktionen nach Gladstone und Dale berechnen kann ($M =$ Molekulargewicht). Wir haben diese Molekularrefraktion aus den vorhandenen Tabellen¹⁸⁾ in zweierlei Weisen wie folgt berechnet:

Erste Rechnung:			Zweite Rechnung:		
C	4,95	6C = 29,70	CHOH	10,7	2CHOH = 21,40
H	1,4	10H = 14,0	CH ₂ OH	11,96	1CH ₂ OH = 11,96
O (Aether)	3,0	2O = 6,0	— O —	2,8	2O = 5,60
O (in OH)	3,0	3O = 9,0	— CH —	6,38	3CH = 19,14
		Mol. Refr. = 58,70			Mol. Refr. = 58,10
Der Mittelwert beträgt somit <u>58,40.</u>					

Mit Hilfe der Formel (10) und $M = 162$ berechnen wir dann für $d = 1,512$ den Brechungsindex $n = 1,545$. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist also auch hier so gut wie nur möglich.

Die guten Resultate die man mit der Mischformel von Gladstone und Dale erhält, weisen darauf hin, daß wir es (wenigstens bis zu dem höchsten hier zur Untersuchung gelangten Wassergehalt) mit einer homogenen (molekularen) Verteilung des Wassers in der Cellulose zu tun haben. Damit erklärt sich auch das Versagen der Wiener'schen Mischformeln.

¹⁸⁾ N. Schoorl, Organische Analyse Bd. I, Amsterdam 1935.

6. Die intramicellare Quellung der Hydratcellulose in Wasser.

Sowohl die Dichtemessungen als die optischen Daten und der Verlauf der Sorptionsisothermen legen es nahe, daß die ersten Wassermengen in besonderer Art gebunden werden. Es lag auf der Hand zu untersuchen, ob event. auch Wasser im Gitter der kristallinen Anteile gebunden wird. Wir haben nun tatsächlich (entgegen den üblichen Angaben in der Literatur) festgestellt, daß beim Befeuchten völlig ausgetrockneter Präparate aus Cellulose II (Hydratcellulose) eine geringe, aber einwandfrei zu beobachtende Gitteraufweitung stattfindet, und damit wird eine ältere (offenbar wenig beachtete) diesbezügliche Angabe von Sakurada und Hutino¹⁹⁾ bestätigt. Die Interferenz A_0 , welche den Abstand der Netzebenen (101) zugeordnet ist, verschiebt sich dabei um etwa 5%. Der Effekt wurde sowohl bei mercerisierten Ramiefasern als auch bei isotropen und anisotropen Modellfäden in der gleichen Größe gefunden. Für native Ramiefasern konnten wir hingegen keine Interferenzverschiebungen konstatieren.

Für die Einzelheiten dieser Untersuchung verweisen wir auf die nachfolgende Mitteilung (mit A. Weidinger). Es geht aus dieser Arbeit hervor, daß das wahrscheinlichste Molverhältnis für das gittermäßig aufgenommene Wasser $\frac{1}{3}$ Mol pro $C_6H_{10}O_5$ beträgt, und daß wir es hier somit mit dem Hydrat $3C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ zu tun haben.

Es ist klar, daß die im Gitter aufgenommene Wassermenge in besonderer Art und voraussichtlich sehr fest gebunden sein wird. Es ist daher sinnvoll, nach den hierdurch hervorgerufenen Effekten zu suchen. Diesen Gegenstand werden wir jedoch erst in einer folgenden Veröffentlichung besprechen.

Es sei hier aber vorweg gegriffen, daß wir nicht das gesamte im System Cellulose-Wasser sehr fest gebundene Wasser mit dem gittermäßig gebundenem identifizieren dürfen und zwar aus folgenden einleuchtenden Gründen:

1. Auch in nativen Cellulosefasern begegnet man einer gewissen Menge sehr fest gebundenen Wassers (vergl. hierzu Abschnitt 7) während hier keine intramicellare Quellung stattfindet.

2. In einer anderen Arbeit haben wir durch Kombination der Ergebnisse quantitativer röntgenoptischer Messungen mit polarisationsoptischen Daten nachweisen können, daß die Menge des kristallinen Anteiles in unseren Modellfäden weniger als 20 Prozent betragen muß.²⁰⁾ Die mit Hilfe dieser Kenntnis leicht abschätzbare Menge des im Gitter

¹⁹⁾ I. Sakurada und K. Hutino, Kolloid. Z. 77, 346 (1936).

²⁰⁾ P. H. Hermans, Rec. trav. chim. 63, 13 (1944).

aufgenommenen Wassers ist bedeutend kleiner als die sich aus den Versuchen ergebenden Mengen.

7. Vergleich der Ergebnisse der Dichtemessungen mit den an anderen Cellulosefasern gewonnenen.

1) Die Packungsdichte verschiedener Cellulosefasern.

Nach unseren Messungen nimmt in unseren Versuchsobjekten 1 g trockene Cellulose einen Raum von $0,661 \text{ cm}^3$ ein und wird davon $0,624 \text{ cm}^3 = 94,4\%$ durch die Cellulosesubstanz eingenommen, während $0,037 \text{ cm}^3 = 5,6\%$ aus durch Wasser besetzbarem leerem Raum besteht.

Nach den Ausführungen im 2. Abschnitt ist klar, daß diese Aussage verknüpft ist mit der aus den Daten für das mit Wasser gesättigte Material hervorgehenden maximalen Packungsdichte von Cellulose + Wasser.²¹⁾ Wir können sie aber mit Erfolg verwenden, wenn es sich darum handelt, die Dichteverhältnisse verschiedener Cellulosepräparate mit einander zu vergleichen.

Bedenkt man, daß die Packungsdichte einer nur aus kristalliner Substanz aufgebauten Faser im nativen Zustand dem spez. Volum $0,628$ und im mercerisierten Zustand dem spez. Volum $0,632$ entsprechen muß (siehe die auf S. 255 angeführten röntgenspektroskopisch ermittelten Dichten) und bedenkt man weiter, daß die Packungsdichte eines trockenen Cellulosepräparates wohl nie die der kristallisierten Cellulose überschreiten kann, dann ergibt sich noch ein zweites Maß für die Packungsdichte. Für die Dichte der eigentlichen Cellulosesubstanz nimmt man in diesem Falle die Dichte der kristallinen Cellulose und rechnet die gegebenenfalls im Gitter noch vorhandenen durch Wasser besetzbaren Räume nicht mit. Die Fraktion des so berechneten Anteiles an freiem Raum fällt dann etwas niedriger aus.

In der Tabelle V ist für eine Reihe von verschiedenen Präparaten die Berechnung des Anteiles an leerem Raum (des „Porenvolums“) nach beiden Verfahren durchgeführt worden. Wie zu erwarten, übertrifft die Packungsdichte der besser kristallisierten und gut orientierten natürlichen Fasern die der regenerierten Objekte. Wir sehen von oben nach unten ein Absinken der Packungsdichte, die beim Stärkefilm den niedrigsten Wert erreicht.

Das Sorptionsvermögen für Wasserdampf dieser Präparate nimmt in der gleichen Reihenfolge zu. Es besteht eine offensichtliche Antibasie zwischen Packungsdichte und Wasserbindungsvermögen.

²¹⁾ Dem sollte ebenfalls die in Wasser bestimmte Dichte entsprechen. Vergl. hierzu Seite 257.

Tabelle V.

Dichte und spez. Volum einiger trockener Präparate, bestimmt in organischen Flüssigkeiten, sowie die daraus hervorgehende Fraktion des in denselben vorhandenen leeren Raunteiles („Porenvolum“), a) auf Basis $\varphi_w = 0,624$, b) auf Basis des spez. Volums der kristallisierten Substanz.

Autor	Objekt	Dichte	Spez. Volum	Fraktion des leeren Raunteiles	
				a	b
Clayton u. Peirce ²²⁾	Baumwolle	1,550	0,645	0,033	0,025
Davidson ³⁾	Baumwolle	1,550	0,645	0,033	0,025
Biltz ⁴⁾	Baumwolle	1,540	0,649	0,038	0,031
Stamm u. Seborg ²³⁾	Baumwolle	1,549	0,646	0,034	0,026
Heertjes ⁴²⁾	Merc. Baumwolle	1,545	0,647	0,036	0,025
Stamm u. Seborg ²³⁾	Sulphitzellstoff	1,529	0,654	0,047	0,038
—	Modellfäd. (ged.)	1,515	0,660	0,055	0,047
—	Modellfäden	1,512	0,661	0,056	0,048
Clayton u. Peirce ²¹⁾	Stärkefilm	1,501	0,666	(0,063)	(0,056)

Das Verhältnis zwischen den Volumfraktionen des leeren Raumes in der nativen Baumwollcellulose und im Modellfaden beträgt:

nach a: 1 : 1,70

nach b: 1 : 1,92.

Es liegt die Vermutung nahe, daß dieser Unterschied in der Packungsdichte auf den verschiedenen großen Anteilen an kristalliner und amorpher Substanz zurückgeführt werden müssen. Es ist ja eine bekannte Tatsache, daß eine feste Substanz in amorphem Zustand immer einen etwas größeren Raumbedarf aufweist als im kristallinen.

Nach Biltz und Mitarb. beträgt das (auf den absoluten Nullpunkt reduzierte) nach der Additivität der Atomvolumina berechnete Molvolum der Cellulose 98, während die Versuche für Baumwollcellulose 102 und für Kunstseide 105 ergeben.^{23a)} Darnach wären die Anteile an leerem Raum also 3,9%, bzw. 6,7%, Zahlen, die mit den oben nach a berechneten befriedigend übereinstimmen. Auch darin haben wir noch eine Anweisung dafür, daß die im Abschnitt 4 entwickelten Betrachtungen stimmen.

Außer den bisher behandelten isotropen Modellfäden ist in der Tabelle V auch der „gedämpfte“ Modellfaden angeführt. Dieses Objekt bedarf einer Erläuterung:

²²⁾ F. H. Clayton und F. T. Peirce, J. Text. Inst. 20, T 135 (1929).

²³⁾ A. J. Stamm und M. Seborg, J. physic. Chem. 39, 133 (1935).

^{23a)} E. Wünnenberg, W. Fischer und W. Biltz, Z. physik. Chem. A 151, 65 (1930).

Lassen wir einen frisch dargestellten gequollenen Gelfaden aus regenerierter Cellulose allmählich Wasser verlieren, dann schrumpft dessen Volum zunächst genau soviel ein, als dem Volum des entzogenen Wassers entspricht. Ist der Wassergehalt auf etwa 22% gesunken, dann tritt eine neue Situation ein (vergl. Abb. 3). Das netzartige Molekulargerüst des Gels²⁴⁾ fängt an sich der weiteren Volumabnahme zu widerstreben. (Statt der gestrichelten Geraden folgt das Volum der ausgezogenen Kurve der Abb. 3.)

Es mag dies einerseits zusammenhängen mit der beschränkten Geschmeidigkeit der molekularen Ketten, welche als Komponenten des Netzes auftreten, und die zu Trockenspannungen Veranlassung gibt, andererseits mit geometrischen Raumerfüllungsverhältnissen. Es setzt diejenige Erscheinung ein, die von Hubert, Matthes und Weisbrod²⁵⁾ als Trockenstarre bezeichnet wurde. Von diesem Augenblick an bleibt die Schrumpfung bei dem Volum des entzogenen Wassers stehen es bilden sich im Gel leere Räume aus.

Aus der Arbeit der genannten Autoren wissen wir, daß man durch geeignete Operationen („Dämpfen“, d. h. Erhitzen bei erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit) das Gel über die Trockenstarre hinwegbringen kann. Es bilden sich dann Objekte, die nachher in Wasser weniger weit aufquellen als unbehandelte. Wir haben gefunden, daß gedämpfte Fäden tatsächlich etwas weiter schrumpfen als ungedämpfte. Unterhalb etwa 20% Wasser ist ihr Volum bei gleichem Wassergehalt geringer als das in der Abb. 3 für normale Fäden angegebene. Ihre Dichte in trockenem Zustand liegt dementsprechend höher und sie enthalten somit weniger leeren Raum. Es haben sich hier mehr „Haftpunkte“ zwischen den Ketten gebildet und deshalb quellen sie beim Einbringen in Wasser weniger weit auf. Auch ihr Sorptionsvermögen für Wasserdampf ist gesunken.

Eine ausführlichere Untersuchung über die Packungsdichte verschiedener Faserarten, insbesondere regenerierter Fäden verschiedener Herstellungsweise, ist im Gange.

2) Die Dichteverhältnisse im System: Native Cellulose-Wasser.

Stamm und Seborg²⁶⁾ haben die Dichte der Baumwollfaser in Funktion ihres Wassergehaltes in Benzol als Verdrängungsmittel gemessen. Ihre Ergebnisse können wir mit den von uns an Modellfäden

²⁴⁾ Vergl. P. H. Hermans, Kolloid. Z. **96**, 311 (1941); **97**, 231 (1941).

²⁵⁾ H. Hubert, A. Matthes und W. Weisbrod, Kolloid. Z. **98**, 174 (1942).

²⁶⁾ A. J. Stamm und M. Seborg, J. phys. Chem. **39**, 133 (1935).

erhaltenen vergleichen; sie sind in der Tabelle VI zusammengestellt und in Abb. 6 nach dem Vorbilde der Abb. 3 graphisch dargestellt worden.

Tabelle VI.

Dichte d_a und Quellungsvolum v_a (cm^3) von 1 g Baumwolle in Funktion des Wasser gehaltes a nach Stamm und Seborg (in Benzol gemessen).

a	d_a	v_a
0	1,549	0,646
0,023	1,517	0,657
0,028	1,555	0,661
0,043	1,548	0,679
0,088	1,524	0,716
0,113	1,502	0,741
0,168	1,467	0,796

Wir sehen, daß hier völlig analoge Verhältnisse vorliegen. Die Tabelle zeigt, daß die Dichte durch ein Maximum geht und aus der Abb. 6 (in der zum Vergleich auch die Lagerkurve aus Abb. 3 punktiert eingetragen worden ist) geht hervor, daß die Volumkurve eine ähnliche Gestalt aufweist. Im Vergleich zu den Modellfäden liegt aber der Anfangspunkt der Kurve niedriger, ihre Anfangsneigung ist geringer und die Stelle der stärksten Richtungsänderung liegt bei einem niedrigeren Feuchtigkeitsgehalt (2—3%). Das hat zur Folge, daß die Quellung für eine gegebene Menge aufgenommenen Wassers bei niedrigen Wassergehalten im Falle der Baumwolle kleiner ist als bei der regenerierten Cellulose. Mit steigendem Wassergehalt wird der Unterschied geringer, und wird bei etwa 4% Wasser gleich Null. Bei höheren Wassergehalten quillt die Baumwolle dann stärker als die regenerierte Cellulose. Tabelle VII gibt die Zahlenwerte für einige ausgewählte Punkte:

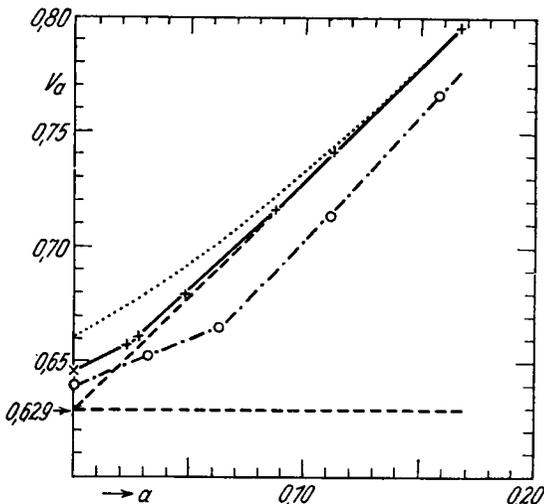


Abb. 6. Ausgezogene Kurve: Quellungsvolum v_a von 1 g trockener Baumwolle in Benzol in Funktion des Wasser gehaltes a nach Messungen von Stamm und Seborg; punktierte Kurve: desgl. für Modellfäden nach Abb. 3, strichpunktierte Kurve: desgl. nach Filby und Maass (in Helium gemessen.) — Für die Bedeutung der gestrichelten Kurven siehe Abb. 3.

Tabelle VII.

Volumzunahme bei der Quellung von 1 g trockener Substanz in cm^3 .

Gew. % Wasser	Baumwolle	Modellfäden	Verhältnis
2,0	0,0095	0,013	0,79
5,5	0,039	0,031	1,18
12,3	0,106	0,092	1,27

In der Abb. 7 ist nach dem Vorbilde der Abb. 4 der Verlauf der scheinbaren Dichte, nach den Messungen von Stamm und Seborg an Baumwolle, dargestellt. Die geringe Anzahl der Beobachtungspunkte

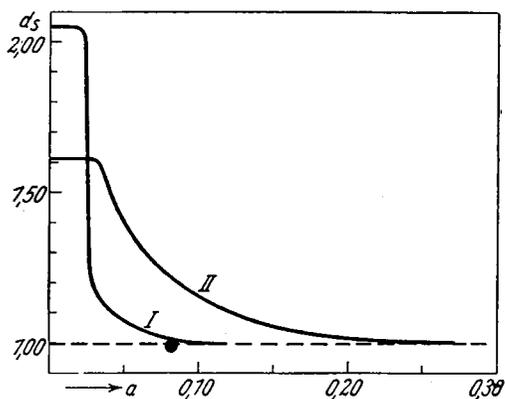


Abb. 7. Verlauf der scheinbaren Dichte des aufgenommenen Wassers in Funktion des Wassergehaltes a . — *I* für Baumwollcellulose, *II* für regenerierte Cellulose (Modellfäden) nach Abb. 4.

ließ es leider nicht zu, diese Kurve mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen wie bei den Modellfäden. Doch ist sie noch wohl genügend, daraus schließen zu können, daß der Punkt, wo der starke Abfall der scheinbaren Dichte einsetzt, unterhalb von 3% Wassergehalt liegt.

Zum Vergleich wurde in Abb. 7 auch die für die Modellfäden ermittelte Kurve eingetragen. Wir sehen daraus, daß sich bei der nativen Cellulose alle Veränderungen

in einem viel engeren Feuchtigkeitsbereich abspielen als bei der regenerierten.

Bei der Baumwolle findet, wie aus den Kurven hervorgeht, schon ab etwa 9–10% Wasser keine Volumkontraktion mehr statt. Die besetzbaren freien Räume sind also schon bei diesem Wassergehalt völlig von Wassermolekülen besetzt. Durch Extrapolation der Beobachtungen oberhalb 10% Wasser (siehe die gestrichelte Kurve in Abb. 6) finden wir für das Volum von 1 g Cellulosesubstanz abzüglich der leeren Räume $0,629 \text{ cm}^3$ statt $0,624 \text{ cm}^3$ bei den Modellfäden; d. h. eine Dichte in Wasser von 1,590. Unter dem Vorbehalt, daß die Messungen richtig waren, heißt dies, daß man für die Baumwolle auch ein niedrigeres spez. G. in Wasser finden sollte als für die Modellfäden.

Stamm und Seborg selbst nehmen an, daß noch bis zur Sättigung eine Kompression des Wassers stattfindet und sie kritisieren, jedoch mit Unrecht, aus diesem Grunde die gleich noch zu erwähnenden Versuche von Filby und Maass. Aus ihren eigenen Beobachtungen geht hervor, daß von 0 bis 9% Wassergehalt eine (scheinbare) Kontraktion von $0,017 \text{ cm}^3$ pro g Cellulose stattfindet und dann von 9–29% Wassergehalt (also für weitere 20% Wasser!) bloß noch eine von $0,001 \text{ cm}^3$, eine Zahl, die sicher innerhalb der Versuchsfehler fällt.

Die einzige Arbeit über die Dichte der Cellulose, deren Ergebnisse sich nicht an Hand der hier neu entwickelten Anschauungen verstehen

läßt, ist die von Filby und Maass.²⁷⁾ Diese Forscher bestimmten die Dichte von Baumwolle mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt in feuchtem Heliumgas. Die in Tabelle VIII zusammengestellten Zahlen sind aus diesen Messungen berechnet.

Tabelle VIII.

Dichte und Quellungsvolum von 1 g Baumwolle in Funktion des Wassergehaltes nach Filby und Maass (in Helium gemessen).

g Wasser pro g Cellulose	Dichte	Quellungs- volum
0	1,562	0,640
0,0320	1,582	0,6525
0,0625	1,597	0,6655
0,1105	1,559	0,7123
0,159	1,515	0,7645

Der Verlauf des Quellungsvolums nach Filby und Maass ist in Abb. 6 als strichpunktierte Kurve mit eingetragen. Die (wenigen) Beobachtungspunkte liegen auf zwei geraden Linien, die sich bei etwa 6% Wassergehalt unter einem Winkel treffen.²⁸⁾ Die Neigung des ersten Kurventeiles korrespondiert mit einer scheinbaren Dichte des Wassers von 2,45. Diese Tatsache wäre an sich sehr gut mit unserem Bilde vereinbar. Wie aus der Abb. 6 gleich abzulesen ist, braucht man dazu bloß anzunehmen, daß das Heliumgas teilweise in die in der feuchten Faser noch vorhandenen leeren Räume (deren Volum durch den vertikalen Abstand zwischen der gestrichelten und der ausgezogenen Kurve dargestellt wird) eindringen kann.

Unvereinbar mit unserer Darstellung ist es jedoch, daß die Kurve die gestrichelte Gerade schneidet und erst weit hinter dieser umbiegt. Zwar entspricht die Neigung der Kurve vom Knickpunkt an genau der einer Quellung ohne Volumkontraktion, aber ihr Schnittpunkt mit der Ordinate würde bei etwa 0,608 liegen und also eine Dichte der Cellulose in Wasser von 1,645 liefern, einen Wert, der viel zu hoch und mit den Beobachtungen in Widerspruch ist.

Wir müssen daher schließen, daß die (ohnehin schwierigen) Messungen von Filby und Maass in feuchtem Heliumgas Fehler enthalten. Fil-

²⁷⁾ E. Filby und O. Maass, *Canad. J. of Research*, 7, 162 (1932).

²⁸⁾ Genau so bildet der Dichteverlauf eine Figur, die aus zwei geraden Linien besteht. Das Dichtemaximum liegt bei 6,8% Feuchtigkeit. Diese Art der Darstellung der Beobachtungen von Filby und Maass ist zuerst von P. M. Heertjes *Dissert. Delft 1935, Rec. trav. chim.* 61, 751 (1942) diskutiert worden.

by und Maass selbst geben an, daß die Dichte des gebundenen Wassers zwischen etwa 2 und 12% Wasser allmählich und zwar nach einer S-förmigen Kurve herabsinkt. Es ist aber nicht klar, wie sie dieses aus ihren Messungen ableiten konnten.

Wir bemerken noch, daß neue genaue Messungen des spez. Gewichts nativer Fasern in Wasser erwünscht sind. Wir haben solche in Angriff genommen.

3) Einfluß der „Biostruktur“ bei nativen Fasern.

Bei unseren Modellfäden finden wir das mikroskopisch gemessene Volum innerhalb der Versuchsfehler gleich dem durch Verdrängungsversuche in organischen Flüssigkeiten bestimmten (vergl. Abschnitt 4). Bei nativen Fasern liegt hingegen ein erheblicher Unterschied zwischen diesen beiden Werten vor, wie aus früheren Untersuchungen über die Baumwollfaser hervorgeht.

Außerdem zeigen die Messungen von Clayton und Peirce²⁹⁾ sowie die von Collins,³⁰⁾ daß die mikroskopisch gemessene Quellung der Baumwolle nicht mit der aus den Verdrängungsversuchen von Stamm und Seborg²⁶⁾ folgenden übereinstimmt, sondern bedeutend größer ist. So beträgt z. B. bei Aufnahme von 5,5% Wasser die mikroskopisch gemessene Quellung von 1 g Baumwolle 0,11 cm³, während diese nach Stamm und Seborg (siehe Tabelle VII) bloß 0,039 cm³ ist. Zweifels- ohne hängt dies zusammen mit der gewachsenen Struktur der Baumwollfaser und zwar insbesondere mit dem in trockenem Zustande weitgehend zusammengedruekten Lumen der Fasern, daß sich bei der Quellung wieder öffnet.

Es hat den Anschein, daß man mit dem Verdrängungsversuch das wirkliche Volum der Faserwand als solche erfaßt. Es wäre dann anzunehmen, daß die feineren Kapillaren in der Faserwand von der Größenordnung 0,1 μ , wie sie Frey-Wyssling³¹⁾ nachweisen zu können glaubte, noch von dem Verdrängungsmittel erreicht werden.

4) Die Dichteverhältnisse bei sonstigen Fasern.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die im System Wasser-Cellulose aufgefundenen Dichteverhältnisse keineswegs einen Sonderfall darstellen. Genau analoge Erscheinungen wurden z. B. schon vor vielen Jahren von King³²⁾ bei der Wolle nachgewiesen. Auch hier geht die

²⁹⁾ In Fußnote 22 zitiert.

³⁰⁾ G. E. Collins, J. Text. Inst. 21, T 311 (1931).

³¹⁾ A. Frey-Wyssling, Protoplasma 27, 563 (1937).

³²⁾ A. T. King, J. Text. Inst. 17, 53 (1926); 18, 274 (1927).

Dichte in Funktion des Wassergehaltes durch ein Maximum; dieses liegt aber bei einem viel höheren Wassergehalt (etwa 9%). Der Punkt, wo die leeren Räume mit Wasser angefüllt sind, liegt hier bei etwa 30% Feuchtigkeit.

8. Frühere Arbeiten über Dichtemessungen an nativer Cellulose und an porösen Körpern im allgemeinen.

Die ungleichen Werte, die Harkins und Ewing³³⁾ bei Dichtebestimmungen von Kohlepräparaten in verschiedenen Flüssigkeiten fanden, schrieben sie einer ungleichen Verdichtung dieser Flüssigkeiten in den Poren des Materials zu. Die am meisten kompressiblen Flüssigkeiten lieferten die höchsten Dichtezahlen. Eine Korrelation mit der Molekülgröße lag jedoch nicht vor. Lamb und Coolidge³⁴⁾ glaubten aus der Sorptionswärme an Kohle Adsorptionsdrucke bis zu 37000 Atm. berechnen zu können. Auch Cude und Hulett³⁵⁾ fanden die Dichte der Kohle abhängig von der gewählten Pyknometerflüssigkeit. Sie nahmen ungleiches Eindringungsvermögen der verschiedenen Flüssigkeiten an. Howard und Hulett³⁶⁾ bestimmten dann die Dichte von Kohlepräparaten in Heliumgas und zeigten, daß in diesem Medium die höchsten Werte gefunden wurden, und zwar 2,15 gegen 1,98 als höchste in einer Flüssigkeit ermittelte Zahl. Diese in Helium gemessene Dichte liegt der für Graphitkristalle zu erwartenden ganz nahe. Es konnte auch gezeigt werden, daß eine Verdichtung des Heliums an der Kohle nicht stattfindet. Hiermit war die Annahme von Harkins und Ewing widerlegt. Würden die Flüssigkeiten in der Kohle verdichtet, so müßte die wahre Dichte ja niedriger liegen als die in den Flüssigkeiten gefundene.

Williams³⁷⁾ hatte gefunden, daß einige keramische Materialien in Helium und Wasserstoffgas die gleiche Dichte zeigten, während in Flüssigkeiten verschiedene und 5—10% niedrigere Werte gemessen wurden.

Diese Ergebnisse deuteten wohl darauf hin, daß die Verschiedenheit der in verschiedenen Medien bestimmten Dichte poröser Substanzen auf unterschiedliches Eindringungsvermögen zurückzuführen ist. Das veranlaßte wohl Davidson³⁸⁾ zu seinen bekannt gewordenen Untersuchungen über die Dichte von Cellulosepräparaten in Heliumgas. Tatsächlich wurden auch hier in Helium die höchsten Werte gefunden, die allerdings

³³⁾ W. D. Harkins und D. T. Ewing, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1787 (1921).

³⁴⁾ A. B. Lamb und A. S. Coolidge, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1146 (1920).

³⁵⁾ H. E. Cude und G. A. Hulett, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 391 (1920).

³⁶⁾ H. C. Howard und G. A. Hulett, J. physic. Chem. **28**, 1082 (1924).

³⁷⁾ A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. London A **98**, 223 (1920).

³⁸⁾ G. F. Davidson, J. Text. Inst. **18**, T 175 (1927).

noch deutlich hinter der röntgenographisch bestimmten Dichte der kristallisierten Cellulose zurückblieben. Verschiedenartige Cellulosepräparate lieferten in Helium noch etwas schwankende Dichtewerte. Davidson fand, daß die in nichtpolaren organischen Flüssigkeiten, wie Toluol, gemessenen Dichten ganz nahe (bis auf etwa 1%) an die Heliumwerte herankamen. In polaren Flüssigkeiten wurden niedrigere Werte gefunden. Eine Sonderstellung nahm das Wasser ein; es lieferte höhere Dichtewerte als die in Helium bestimmten. Davidson betrachtete die in Helium bestimmten Dichten als die wahren. Die organischen Flüssigkeiten drangen, so meinte er, nicht vollständig in die Poren des Materials ein. Für das Wasser nahm er dagegen eine Kompression an und berechnete er einen Kompressionsdruck von 2000 Atm.

Später hat dann Stamm³⁹⁾ ähnliche Untersuchungen veröffentlicht; er fand aber im Gegensatz zu Davidson, daß die in Helium bestimmten Dichten den in Wasser bestimmten näher liegen als den in nicht polaren Flüssigkeiten ermittelten. (Stamm's Heliumgas war jedoch nicht ganz rein, und enthielt noch Stickstoff.) Er schließt, daß polare Flüssigkeiten, die eine Quellung des Materials hervorrufen, eine höhere Dichte liefern als nicht polare, nicht quellende. Eine Kompression als einzige Ursache für die hohe Dichte in Wasser hält Stamm für unwahrscheinlich, indem er auf die geringe Kompressibilität des Wassers hinweist. Er glaubt, daß die Zunahme der inneren Oberfläche des Materials bei der Quellung wesentlich ist. Die quellende Flüssigkeit findet somit eine größere Oberfläche vor, auf der sie verdichtet werden kann, als die nicht quellende. In einem Buch von Weltzien⁴⁰⁾ finden wir dann den Hinweis, daß es sehr gut denkbar sei, daß gewisse Hohlräume in der Faser, die von Helium nicht erreicht werden, für Wasser zugänglich sind.

Die Arbeit von Filby und Maass (1932) und die von Stamm und Seborg (1935) über die Dichte der Baumwolle in Funktion ihres Wassergehaltes haben wir im 7. Abschnitt schon ausführlich besprochen. Diese Autoren haben die Kompression des Wassers als reell betrachtet.

Im Jahre 1935 haben dann Campbell und Russell⁴¹⁾ in einer schwer zugänglichen Arbeit als erste den Standpunkt vertreten, daß die in Wasser bestimmte Dichte der Cellulose als die richtige zu betrachten sei. Sie zeigten, daß man auch in anderen Flüssigkeiten die gleiche Dichte wie in Wasser finden kann, falls man die Fasern zunächst in viel Wasser quellen läßt, dann das Wasser sorgfältigst durch Methylalkohol, nachher

³⁹⁾ A. J. Stamm, J. phys. Chem. **33**, 398 (1929).

⁴⁰⁾ W. Weltzien, Chemische und physikalische Technologie der Kunstseiden, Berlin 1929.

⁴¹⁾ W. B. Campbell und J. K. Russell, Quart. Rev. Forest. Prod. Lab. Canada **21**, 24 (1935); zitiert nach P. M. Heertjes, loc. cit.

durch Aethylalkohol und schließlich durch Benzol ersetzt. In jeder dieser Flüssigkeiten finden sie dann die gleiche Dichte.

Vor kurzem hat P. M. Heertjes⁴²⁾ noch Experimentalarbeiten über Dichtebestimmungen an Faserstoffen veröffentlicht und darin auch frühere Arbeiten ausführlich diskutiert. Die von ihm über ein Temperaturgebiet von 0—60° sorgfältigst gemessene und konstant gefundene Dichte mercerisierter ägyptischer Baumwolle in Helium stimmt mit dem von Davidson für mercerisierte Sea-Island Baumwolle gefundenen überein.

Heertjes stellt sich ebenfalls auf den Standpunkt, daß die sehr erhebliche Kontraktion bei der Sorption von Wasser nicht reell sein kann. Er kommt in seiner Diskussion zu der Folgerung, daß die Aufnahme eines Teiles des Wassers im Gitter unter Ausweitung desselben auszuschließen sei. Entweder werden 3% Wasser ohne Gitterausweitung ganz im Gitter aufgenommen, oder eine entsprechend größere Fraktion des Wassers taucht zum Teil in die Micelloberfläche ein. Der letzte Fall scheint ihm der wahrscheinlichere. Zwar spricht er wiederholt auch von in den Micellen gebundenem Wasser, doch verwendet er nachdrücklich den Micellbegriff nicht ausschließlich für die „kristalline Substanz“, wie wir es immer vorziehen möchten, sondern im Sinne der „homogenen festen Substanz, aus der die Faser aufgebaut ist“, eine Bezeichnung, die nach unserer Meinung nicht glücklich gewählt ist und leicht zu Verwirrungen Anlaß geben kann.

Wir möchten noch auf Heertjes' interessante Analyse der Erscheinungen bei der Wasseraufnahme von Wolle hinweisen, wo ganz analoge Verhältnisse vorliegen und auch von ihm die intramicellare Aufnahme eines Teiles des Wassers angenommen wird. Auch auf die Sorption des Wassers durch Wolle läßt sich unsere Betrachtungsweise nun ohne weiteres mit Erfolg übertragen.

Zuletzt liegt noch eine Arbeit von Moll⁴³⁾ über Dichtemessungen an künstlichen Cellulosefasern vor. Die nach der gasvolumetrischen Methode mit Luft ausgeführten Messungen waren bloß auf 2 Dez. genau und ergaben Werte zwischen 1,50 und 1,52, die also innerhalb der Meßgenauigkeit mit unseren an Modellfäden gemessenen übereinstimmen. Auch die genaueren, nach der Schwebemethode in Tetrachlorkohlenstoff von Moll an Kunstfasern bestimmten Werte liegen unweit von der für trockene isotrope Fäden gefundenen Dichte. Es ist aber ein Irrtum, wenn Moll annimmt, daß Fehler durch ungenügende Trocknung einen zu niedrigen Wert bewirken.

⁴²⁾ P. M. Heertjes, Dissert. Delft 1935; Rec. trav. chim. **60**, 5, 21 (1941); **61**, 751 (1942).

⁴³⁾ W. Moll, Beih. zu Die Chemie Nr. 47, 105 (1943).

B) Experimenteller Teil.

1. Versuchsmaterial.

Es genügt hier hinzuweisen auf die schon im Teil A), Abschnitt 1 und 4, gemachten Angaben. Die verwendeten isotropen Fäden waren im lufttrockenen Zustande etwa 0,5 mm dick und wogen ca 2 mg/cm.

2. Makro- und Mikromethodik.

Die von uns untersuchten Modellfäden sind zur reihenweisen Ausführung von Makrobestimmungen, die jeweils eine Materialmenge von 0,5 g oder sogar mehr erfordern, weniger gut geeignet. Es war daher notwendig, für die Festlegung der Sorptionsisothermen und der Dichtemessung Mikromethoden auszuarbeiten.

Für die Sorptionsmessungen benutzten wir Fadenstückchen von ca. 3 cm Länge (~ 5 mg). Die meisten Dichtebestimmungen (bis zu etwa 15 Proz. Feuchtigkeitsgehalt) wurden mit Stückchen von ca. 1 cm Länge ausgeführt. Bei höherem Wassergehalt erwies sich eine pyknometrische Makromethode mit etwa 0,5 g Substanz als zuverlässiger. Die optischen Messungen konnten in sämtlichen Fällen mit sehr wenig Substanz durchgeführt werden.

Für Sorptionsmessungen an natürlichen Cellulosefasern (Ramie) und Kunstseide benutzten wir eine Makromethode mit ca 0,5 g Substanz. Bei der Beschreibung der Methodik werden wir jeweils beide Verfahren berücksichtigen.

3. Bestimmung des Wassergehaltes.

Schon aus der Literatur geht hervor, daß bei der in der Praxis üblichen Trocknung an der Luft bei 110° bis zu konstantem Gewicht, nicht alles Wasser aus Cellulosepräparaten vertrieben werden kann.⁴⁴⁾ Wir konnten bestätigen, daß dann noch 0,4—0,5% Wasser zurückgehalten wird, in Folge des bei dieser Temperatur noch etwa 1×10^{-2} betragenden relativen Wasserdampfdruckes der gewöhnlichen Luft. Wir haben daher die Trocknung immer bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd ausgeführt. Diese Trocknungsart werden wir fortan mit (100°

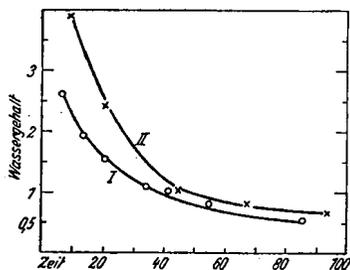


Abb. 8. Verlauf der Trocknung von I Modellfäden (Zeitmaß in Tagen) und II Kunstseide (Zeitmaß in Stunden) im Vakuum bei Zimmertemperatur über P_2O_5 .

P_2O_5 Vak.) andeuten. Bringt man die Präparate mehrmals abwechselnd in den gewöhnlichen Trockenschrank bei 100° und bei $100^\circ P_2O_5$ Vak., dann findet man stets die gleichen reversiblen Gewichtsveränderungen.

Wir haben festgestellt, daß Cellulosepräparate bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5 aufbewahrt, auch in längeren Zeiten nicht völlig trocken werden. Die Trockengeschwindigkeit ist auch stark von der Dicke der Fäden abhängig. Unsere ziemlich dicken Modellfäden erreichten einen gegebenen Trocknungsgrad in ebensovielen Tagen wie eine gewöhnliche Kunstseide in Stunden, das heißt: die Trockenzeiten verhalten

⁴⁴⁾ Z. B. Renker, Diss. Berlin 1909; Dietz, Diss. Dresden 1911; O. A. Nelson und S. A. Hulett, Ind. Eng. Chem. **12**, 40 (1920); G. F. Davidson und S. A. Shorter, J. Text. Inst. **21**, T 165 (1930).

sich approximativ wie die Fadendurchmesser. Die Abb. 8 zeigt das mittlere Ergebnis aus mehreren diesbezüglichen Versuchen. Auch die Trocknung (100° P₂O₅ Vak.) dauerte für Modellfäden sehr lange und zwar wenigstens 36 Std.

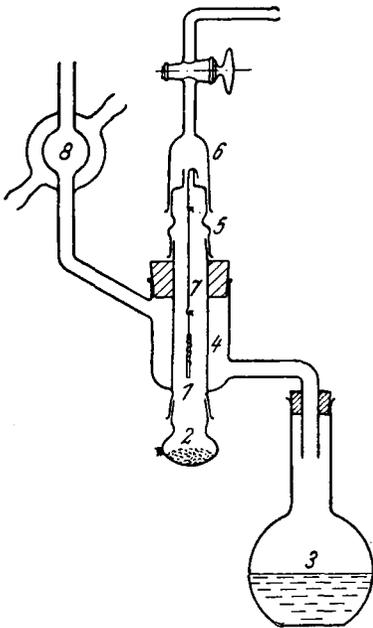


Abb. 9. Trockenapparat für die Mikromethodik. — 1 Präparat; 2 Behälter mit P₂O₅; 3 Wasserdampfentwickler; 4 Dampfmantel (100°); 5 untere Schliffstößel; 6 Abnehmbare Verschlusskappe mit Hahn u. Anschluß zur Vakuumpumpe; 7 Aluminiumfaden; 8 Kühler.

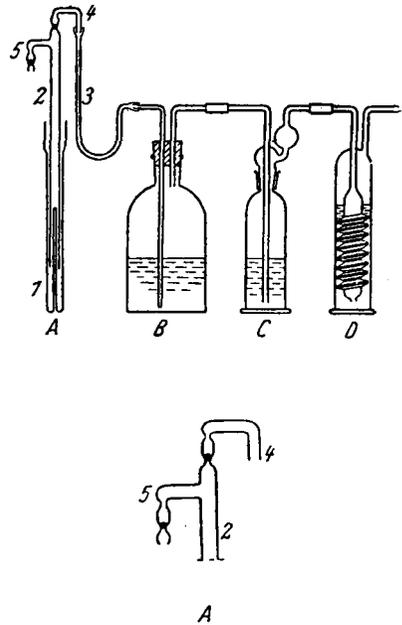


Abb. 10. Konditioniereinheit. — A Pumpe; B, C, D Gaswaschflaschen mit eingestellter Schwefelsäure-Wasser Mischung. — 1 feststehendes mit Quecksilber gefülltes Glasrohr; 2 bewegliches Glasrohr; 3 Gummischlauch; 4 und 5 Ventile.

Die Makrotrocknung fand in einer durch siedendes Wasser beheizten Trocknepistole üblicher Art statt. Die Präparate befanden sich in mit guten Schliffstößeln dicht verschließbaren Wägeröhrchen. Für die Mikrotrocknung wurde der in Abb. 9 abgebildete Apparat verwendet. Der Apparat besteht aus einem 2,5 cm weiten und 13 cm langen Rohr 1, dessen mittlerer Teil durch einen mit Wasserdampf beheizten Mantel umgeben ist (3 Kolben für Dampferwicklung, 8 Kühler). Unten am Rohr ist ein kleiner Behälter 2, in dem sich Phosphorpentoxyd befindet, mit einem Schliff angeschlossen. Oben trägt das Rohr ein doppeltes Schliffstück (5, 6). Der obere verjüngte Rand des Schliffstückes 5 trägt ein Häkchen aus Aluminium an dem der Aluminiumfaden 7 aufgehängt ist. Das Präparat 1 ist mittels eines äußerst dünnen Stückchens Chromnickelfaden an dem Faden 7 befestigt. Die Länge des Al-Fadens ist so gewählt, daß das Präparat sich in der Mitte des Heizmantels befindet. Die zweite Verschlusskappe 6 trägt einen Hahn zur Vakuumpumpe.

4. Die Konditionierung.

Alle Konditionierungen wurden nach der „dynamischen Methode“ durchgeführt; die Präparate wurden dauernd strömender Luft genau eingestellter relativer Feuchtigkeit ausgesetzt. Wir konnten dadurch sicherer, schneller und auch bequemer zum Ziel kommen, als nach der Exsiccatormethode. Der Luftstrom wurde durch die in Abb. 10 (A) dargestellte Pumpe geliefert. Sie besteht aus einem feststehenden, teilweise mit Quecksilber gefüllten Glasrohr 1, in dessen Mitte (zur Ersparung von Quecksilber) ein dünneres geschlossenes Glasrohr eingeschmolzen ist. Das oben mit Saug- und Druckventilen (4, 5) versehene, unten offene bewegliche Glasrohr 2 taucht im Quecksilber hinein und wird durch einen (nicht wiedergegebenen) Antriebsmechanismus über eine bestimmte (einstellbare) Strecke auf und ab bewegt. Es ist durch einen Gummischlauch 3 mit der weiteren Apparatur verbunden. Die Ventile bestehen aus geeignet geformten Verengungen in den Seitenröhren 4 und 5, in denen passende, mit einer Mischung von Vaseline und Paraffinöl etwas befeuchtete Stahlkugeln liegen.

Der Luftstrom strich dann durch eine Schwefelsäure-Wasser Mischung genau eingestellter Konzentration und zwar nacheinander durch eine 750 cm³ Flasche (B), eine gewöhnliche Gaswaschflasche (C) und eine Spiralwaschflasche D. Zehn dieser, nebeneinander gestellten und durch einen gemeinsamen Antriebsmechanismus betätigten Batterien, lieferten Luft mit zwischen 1,5 und 85 Proz. abgestufter relat. Feuchtigkeit. Die Batterien arbeiteten Tag und Nacht ohne Unterbrechung. Nach etwa einem Monat war dann die aus D austretende Feuchtigkeit der Luft noch unverändert geblieben. Die von einer Pumpe geförderte Luftmenge betrug etwa 2 l/Std.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft wurde durch Anschließen eines gewogenen Absorptionsapparates mit Chlorcalcium und dahinter geschaltetes scharf getrocknetes Silicagel⁴⁵⁾ und Durchströmenlassen eines genau gemessenen Luftvolums kontrolliert. Die Schwefelsäurekonzentrationen wurden den Regnaultschen Tabellen entnommen und auf 20° bezogen. Für den niedrigsten Feuchtigkeitsgrad (1,5% rel. F) waren die Waschflasche C und die Spiralwaschflasche D ersetzt durch ein mit einer Mischung von CaCl₂ und CaCl₂ · 1H₂O gefülltes Trockentürrmchen mit einem dahinter geschalteten, das gleiche Gemisch enthaltenden U-Rohr. Die Temperatur des Arbeitszimmers wurde auf 20° ± 2° gehalten.

Die an sich sehr bequeme dynamische Methode hat den Nachteil, in gewisser Hinsicht temperaturempfindlich zu sein. Zwar ist die von der Schwefelsäure eingestellte rel. Luftfeuchtigkeit für relativ große Temperaturschwankungen praktisch unempfindlich, aber bei Schwankungen der Raumtemperatur können dennoch merkliche Fehler eintreten, wenn das Präparat, bzw. die nicht mit Flüssigkeit gefüllten Teile der Apparatur, diesen Schwankungen schneller folgen als die in dieser Hinsicht trägeren mit Flüssigkeit gefüllten. Um diesen Fehler möglichst auszuschließen, wurde die an D anzuschließende Mikroapparatur nach Abb. 11 konstruiert.

Der Apparat vereinigt in sich die Funktionen von Waschflasche und Konditionierraum. Der bei 1 eintretende, in obenstehend beschriebener Weise erhaltene Strom konditionierter Luft muß, bevor er das im Innenrohr 3 hängende Präparat erreicht, zuerst die sich in dem Mantel 2 befindende Schwefelsäure passieren.

⁴⁵⁾ Chlorcalcium allein läßt noch eine dem rel. Dampfdruck von 1½% entsprechende Feuchtigkeitsmenge durch.

Diese Schwefelsäure hat die gleiche Konzentration wie die Säure, womit die eintretende Luft konditioniert ist. In dieser Weise ist gewährleistet, daß das Präparat dauernd dieselbe Temperatur annimmt, wie die Schwefelsäure in dem Mantel 2. Das Präparat 6 wird in derselben Weise mittels eines Aluminiumfadens 7 über den Rand des Schliffstöpsels 8 aufgehängt, wie oben für die Mikro-Trocken-

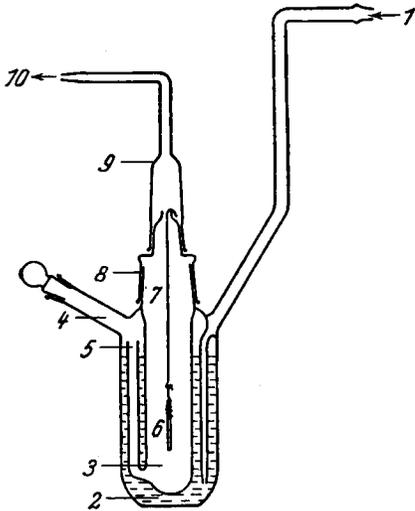


Abb. 11. Mikrokonditionierapparat für Modellfädenstückchen mit Temperiermantel, der zugleich die letzte Waschflasche darstellt. — 1 Lufteinfuhr; 2 Mantel mit Schwefelsäure gefüllt; 3 Präparatbehälter; 4 Einfüllstutzen; 5 Luftzufuhr zum Präparatbehälter; 6 Präparat mit dem Aluminiumfaden 7, aufgehängt am Schliffstück 8; 9 aufgeschliffene Verschlusskappe mit Luftabfuhr 10.

apparat beschrieben worden ist. Eine zweite Schliffkappe 9, mit angesetztem Rohr 10 greift über 8 und dient zur Abfuhr der Luft.

Die Makrokonditionierung wurde mittels der einfacheren in Abb. 12 dargestellten Vorrichtung durchge-

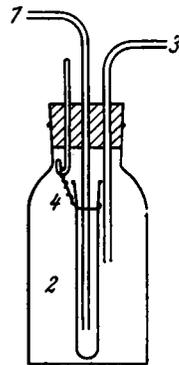


Abb. 12. Makrokonditionierapparat. 1 Lufteinfuhrrohr; 2 mit Schliff versehenes für die Wägung verschließbares Röhrechen mit dem Präparat; 3 Luftabfuhrrohr; 4 Aufhängevorrichtung für das Röhrechen.

führt. Das Präparat befand sich hierbei in einem Wägeröhrechen 2, wie im Abschnitt 3 beschrieben wurde. Es hing an einem Glashaken 4 in einer geräumigen Flasche, die verschlossen war mittels eines mit Zu- und Abfuhrrohren 1 und 3 versehenen Korkes. Das Zufuhrrohr mündete unten im Wägeröhrechen aus.

5. Aufnahme der Sorptionsisothermen.

a) Kunstseide und natürliche Fasern.

Es wurde jeweils eine vollständige Sorptionsrunde durchlaufen. Das in Wasser aufgequollene Präparat wurde nach Abpressen des anhängenden Wassers mit Filterpapier zunächst auf die rel. F. von 85% und dann nacheinander auf niedrigere Luftfeuchtgehalte konditioniert (Desorption). Nach der letzten Station wurde bei 100° P₂O₅ Vak. getrocknet und das Trockengewicht festgestellt.

Für die Sorption wurde ein vorgetrocknetes Präparat des gleichen Materiales verwendet, das die verschiedenen Stationen in umgekehrter Reihenfolge durchlief.

Da nach früheren Untersuchungen mit Baumwolle⁴⁶⁾ (die sich auch bei der regenerierten Cellulose bestätigen) der Verlauf der Isothermen vom Wassergehalt des Präparates im Ausgangszustand (wie es die Abb. 13 schematisch veranschaulicht) abhängt, hätte man eigentlich für die Sorption von einem völlig trockenen Präparat auszugehen. Es ist jedoch nicht statthaft, hierzu bei hoher Temperatur entwässertes Material zu verwenden, da es dabei irreversible Änderungen erfährt, die auch eine Veränderung des Sorptionsvermögens mit sich bringen. Die Vortrocknung hätte daher ebenfalls bei 20° zu erfolgen, was jedoch praktisch unausführbar ist (siehe Abschn. 3). Wir haben uns daher damit begnügt, die Faserpräparate bei 20° P₂O₅ Vak. bloß soweit zu trocknen, bis ihr Wassergehalt merklich unterhalb dem der ersten Sorptionsstation entsprechenden erniedrigt war. Die dadurch etwa noch verbleibende Undefiniertheit der Sorptionsisotherme ist vernachlässigbar. Das Trockengewicht des Präparates

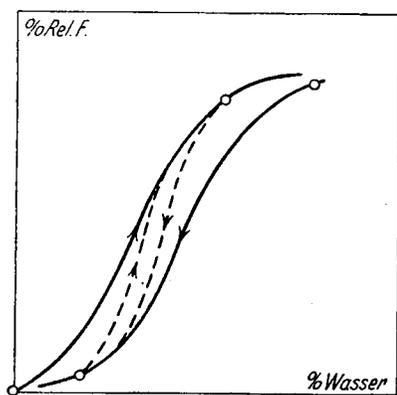


Abb. 13. Schematische Darstellung des Sorptionsverlaufes bei verschiedenen Ausgangszuständen.

wurde am Ende der Sorptionsreihe durch nachheriges Trocknen (100° P₂O₅ Vak.) ermittelt.

Auf jeder Station wurde das Gewicht des Präparates in regelmäßigen Zeitabständen bis zur Gewichtskonstanz verfolgt. Diese Zeitabstände wurden in Einklang mit der jeweiligen Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung gewählt.

b) Modellfäden.

Die Ausführung der Sorptions- und Desorptionsbestimmungen an Modellfäden geschah in mehreren Hinsichten etwas anders. Statt dasselbe Präparat alle Stationen hintereinander durchlaufen zu lassen, wurde für jede rel. Feuchtigkeit ein frisches Fadenstückchen gebraucht. Das Präparat wurde zwecks schnellerer Entwässerung bei 65° in Vakuum über P₂O₅ vorgetrocknet während 18 Stunden. Dies geschah in der in Abb. 9 wiedergegebenen Trockenapparatur, mit siedendem Methanol als Heizflüssigkeit. Dann wurden sie in den unter 4 beschriebenen Konditioniergefäßen bis zur Gewichtskonstanz konditioniert.

Zur Wägung wurde der Apparat von der betreffenden Konditionierbatterie gelöst und der obere Schliftstöpsel 9 (Abb. 11) gelüftet. Das Konditioniergefäß konnte nun unter eine auf 0,002 mg empfindliche Torsionswaage (Lieferant N. V. Vereenigde Draadfabrieken, Nijmegen) gestellt werden, die einen Aluminiumfaden mit einem Häkchen trug, an das der Faden 7 (Abb. 11) mit dem Präparat gehängt wurde, sodaß das Präparat während der Wägung in der konditionierten Atmosphäre des Mikrokonditioniergefäßes verblieb. Die Wägung konnte auf 0,1% genau erfolgen.

Nachdem Gewichtskonstanz erreicht war, wurden die Präparate in Wasser aufquellen gelassen, dann wieder in den Konditionierapparat zurückgebracht

⁴⁶⁾ A. R. Urquhart und N. Eckersall, J. Text. Inst. 21, 499 (1930).

zwecks Bestimmung des entsprechenden Punktes der Desorptionsisotherme. Schließlich trockneten wir die Fäden in dem in Abschnitt 3 beschriebenen Mikrotrockenapparat bis zur Gewichtskonstanz.

Die Zeit, welche für die Konditionierung der vorgetrockneten Präparate erforderlich ist, hängt sehr stark vom betreffenden Luftfeuchtigkeitsgrade ab und variiert von einigen Stunden bei hoher relativer Feuchtigkeit bis zu mehreren Wochen bei rel. Feuchtigkeit unterhalb 40%. Bei der Konditionierung können die dicken Modellfäden zu sehr interessanten Erscheinungen im mikroskopischen Bilde Anlaß geben (vergl. auch Abschn. 7). Über diese hoffen wir später Ausführlicheres mitzuteilen.

6. Die Dichtemessungen an Modellfäden.

Wir haben zunächst versucht, die Dichtemessungen mit der Torsionswaage nach dem Prinzip der hydrostatischen Waage auszuführen, indem ein an einer praktisch gewichtslosen 2 denier Kunstseidekapillare aufgehängtes Modellfadenstückchen in eine Flüssigkeit, wie Toluol, untergetaucht wurde. Obgleich damit ziemlich befriedigende Resultate erhalten wurden, wies die Methode für das Arbeiten bei extrem hohen und niedrigen Feuchtigkeiten Nachteile auf. Auch die Notwendigkeit, den auf die Kunstseidekapillare ausgeübten kapillaren Zug zu korrigieren, vergrößerte die Versuchsfehler. Das Verfahren wurde daher durch ein geeigneteres ersetzt. Bei diesen Vorversuchen hatte es sich jedoch schon herausgestellt, daß sofort nach dem Eintauchen des Präparates in Toluol oder Nitrobenzol (und zwar unabhängig von deren Feuchtigkeitsgrad) gleich ein konstantes Gewicht erreicht wurde, das dann viele Stunden lang unverändert blieb. Da sogar Wasser etwa 8 Min. braucht, den Kern eines Modellfadenstückchens zu erreichen,⁴⁷⁾ kann geschlossen werden, daß die organischen Flüssigkeiten gar nicht in den Fäden eindringen (vergl. theoretischer Teil, Abschnitt 3). Da hingegen diese Flüssigkeiten die glatte zylindrische Oberfläche der Fäden gut benetzten, traten gar keine Schwierigkeiten durch etwa schwer entfernbare anhängende Luft auf.

Wir haben mit Erfolg die Schwebemethode zur Dichtemessung angewandt. Mehrere etwa 10 mm lange Fadenstückchen wurden in durch Gummiverbindungen hintereinander geschalteten Glasröhrchen, hinter den Konditioniergefäßen, welche die Präparate für die Sorptionsmessungen enthielten, angeschlossen. Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung (diese wurde kontrolliert durch die Wägung des Präparates für die Sorptionsbestimmung) wurden die Stückchen für die Dichtemessung sofort aus dem Röhrchen, in dem sie konditioniert waren, in ein mit feinst aufgeschliffener Verschlußkappe versehenes Gefäß nach Abb. 14 hineingebracht. Hierin war vorher eine genau bekannte Menge (meist rund 15 g) gegebenenfalls gut vorgetrockneter Tetrachlorkohlenstoff gebracht, auf dem die Fäden schwammen. Das Gefäß wurde dann in einiger Entfernung vom Beobachter auf ein Tischen gestellt und zur Beobachtung durch eine Athermanlampe⁴⁸⁾ beleuchtet. Dann wurde unter

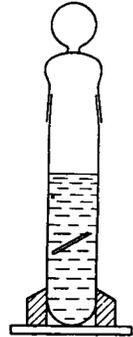


Abb. 14.
Gefäß für die
Dichtemes-
sung nach
der Schwebemethode.

⁴⁷⁾ Diese Zeit konnte durch ein besonderes Verfahren, über das erst an anderer Stelle berichtet werden wird, genau ermittelt werden.

⁴⁸⁾ Hersteller: Gebr. Haake, Medingen.

möglichst kurzem zeitweiligem Lüften der Kappe aus einer Mikrobürette trockenes Nitrobenzol hinzutitriert, bis der Faden einwandfrei in der Flüssigkeit schwebte. Aus der Zusammensetzung und der sofort nach Beendigung der „Titration“ aufgenommenen Temperatur der Mischung ergab sich die Dichte des Präparates. Es wurden dazu die von Pal und von Seely⁴⁹⁾ für Mischungen von CCl_4 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ermittelten Daten verwendet.

Für eine genaue Dosierung des Nitrobenzols ist eine gewöhnliche Mikrobürette unverwendbar, da das Gehäuse des Glashahnes für Nitrobenzol nie richtig abdichtet. Es wurde daher die in Abb. 15 abgebildete Vorrichtung benutzt, bei der das Nitrobenzol durch in der Mikrobürette 1 gemessenes Quecksilber aus dem Rohr 2 verdrängt wird. Das Neueinfüllen des Nitrobenzols geschieht in einer Weise, die sich aus der Abb. leicht ergibt.

Die Methode arbeitet sehr befriedigend. Nach einiger Übung erstreckte sich die Dauer einer Bestimmung über etwa 10 Min. Wie aus Sonderversuchen über Konditioniergeschwindigkeit geschlossen werden konnte, dürfte der Fehler infolge einer möglichen geringen Wasseraufnahme aus der Luft während der Operation in diesem Zeitraum vernachlässigt werden.⁵⁰⁾ Die Meßgenauigkeit kann auf eine Einheit in der dritten Dezimale veranschlagt werden.

Für die Dichtemessung von Präparaten mit einem Wassergehalt über etwa 15 Proz. war die Methode weniger gut geeignet, da die Objekte leicht etwas Wasser verloren. Wir haben in solchen Fällen (vergl. Theoret. Teil, Tabelle III) ein pyknometrisches Makroverfahren angewandt. Wir benutzten dazu ein ca 5 cm³ enthaltendes Pyknometer üblicher Form, mit *m*-Xylol als Füllflüssigkeit. Es wurde in einem Thermostaten bei 25° gearbeitet. Die so erhaltenen Dichtewerte sind auf 2 oder 3 Einheiten in der dritten Dezimale genau, also mit einer etwas größeren Ungenauigkeit behaftet als die nach der Schwebemethode gefundenen.

7. Die Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens.

Die Messung des Brechungsindex kleiner (in der oben beschriebenen Weise genau vorkonditionierter) Fadenstückchen geschah unter dem Polarisationsmikroskop

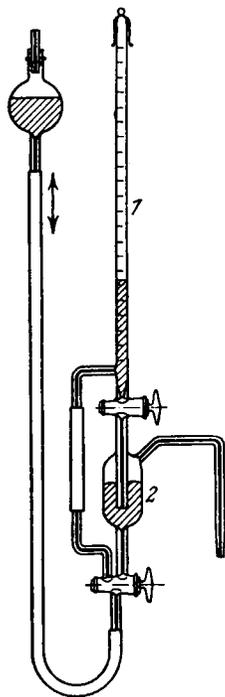


Abb. 15.

Abb. 15. Mikrobürette für Nitrobenzol. — 1 Mikrobürette mit Quecksilber gefüllt 2 Verdrängungsgefäß mit Quecksilber und Nitrobenzol. Das Quecksilber wird durch eine Kapillare unterhalb der Trennungsfäche der beiden Flüssigkeiten aus der Bürette in 2 eingeführt.

⁴⁹⁾ N. M. Pal, Phil. Mag. 10, 272 (1930); S. Seely, Phys. Rev. [2], 49, 812 (1936).

⁵⁰⁾ Für Dichtemessungen in trockenem Zustande bei Präparaten, die aus feinen Fasern bestehen, wie Ramiefasern und Kunstseide, entstehen infolge der viel rascheren Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft nach dieser Methode leicht Fehler. Wir haben für diesen Zweck ein anderes zuverlässigeres Verfahren ausgearbeitet, über das erst später berichtet werden wird.

mit Natriumlicht und zwar gleichzeitig nach der Methode von Becke und der von Schröder-Van der Kolk,⁵¹⁾ die fast immer genau miteinander übereinstimmende Resultate ergaben. Die Einbettungsflüssigkeiten wurden nach sorgfältiger Überlegung gewählt. Bei sämtlichen bisher von anderen Autoren verwendeten Flüssigkeiten waren mehrere bzw. alle Komponenten mehr oder weniger flüchtig und — was schlimmer ist — von verschiedener Flüchtigkeit. Da man sich zum bequemen und sicheren Arbeiten eine Reihe von Mischungen abgestuften Brechungsvermögens bereitstellen muß, hat dieses den Nachteil, daß ihre Zusammensetzung und damit ihr Brechungsvermögen nicht konstant bleiben, bzw. sich während des Arbeitens mit der Mischung leicht verändern können. Wir haben beobachtet, daß sogar verhältnismäßig hochsiedende Flüssigkeiten, wie Bromnaphthalin und 2-Methylnaphthalin, so noch zu Unbequemlichkeiten Veranlassung geben können. Wir haben die Anforderung gestellt, daß einige Tropfen einer Mischung auf einem offenen Uhrglas, während 24 Std. der freien Luft ausgesetzt, keine meßbare Veränderung des Brechungsvermögens aufweisen und daß die Mischungen sich außerdem Wasser gegenüber völlig indifferent verhalten, d. h. in trockener sowie feuchter Atmosphäre den gleichen Brechungsindex aufweisen.

Diesen sehr anspruchsvollen Bedingungen genügen die beiden Flüssigkeiten Butylstearat ($n_D^{20} = 1,4446$) und Trikresylphosphat ($n_D^{20} = 1,5586$), die außerdem in technischen Mengen und ganz billig käuflich sind.⁵²⁾ Bei ganz scharfem Trocknen von aus diesen Flüssigkeiten hergestellten Mischungen erhöht sich der Brechungsexponent bloß um 5×10^{-4} gegenüber den mit Wasser gesättigten Mischungen. Es war daher bloß in Ausnahmefällen (beim Messen ganz trockener bzw. sehr wasserarmer Präparate) erforderlich, die Flüssigkeiten vorher zu trocknen, was durch Einsetzen von den auf Uhrgläschen gebrachten Mischungen im Exsiccator über konz. Schwefelsäure stattfand.

Wir haben etwa 50 Mischungen, deren Brechungsindex mit 1×10^{-3} ansteigend mit dem (justierten) Abbeschen Refraktometer genau eingestellt war, bereitgestellt. Für jede Messung brauchte man nur wenige Tropfen. Wenig feuchtigkeitsempfindliche Präparate wurden auf dicken Objektgläschen mit schlitzförmiger Vertiefung zum Einlegen des Fadenstückchens unter Deckglas untersucht (siehe Abb. 16).

Sehr nasse oder trockene Präparate wurden in dünnwandigen Kapillaren von etwa 1 mm Durchmesser konditioniert. Dann wurde die (event. getrocknete) Immersionsflüssigkeit gleich in die Kapillare aufgezogen und die Kapillare sofort beiderseitig zugeschmolzen. Mehrere solcher Kapillaren wurden in der in Abb. 17 gezeigten Art unter Deckglas in einer Flüssigkeit mit $n = 1,51$ zu einem Präparat

⁵¹⁾ Siehe z. B. B. Rinne-Berek, Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop, Leipzig 1934.

⁵²⁾ Dem gelblichen technischen Butylstearat sind zur Erniedrigung seines bei Zimmertemperatur liegenden Gefrierpunktes eine kleine Menge niedrigsiedender Ester beigemischt. Man erhält es durch Destillation im Vakuum (Sd 210°/8 mm) mühelos farblos und rein. Das von uns bezogene ganz farblose Trikresylphosphat enthielt keine flüchtigen Bestandteile und war ohne weiteres verwendbar. Für stark anisotrope Fäden und natürliche Fasern ist der Brechungsindex des Trikresylphosphates zu niedrig. Man kommt dann aus mit Lösungen von Diphenylamin in Trikresylphosphat, dem als Antioxydant 1% Hydrochinon zugefügt wird.

vereinigt. In dieser Weise konnten die eingeschmolzenen Fäden optisch einwandfrei beobachtet werden.

Die Objektgläser wurden auf einen von temperiertem Wasser aus einem Thermostaten durchflossenen Objektisch gelegt. Die Temperatur wurde mittels eines sich neben dem Präparat in der Immersionsflüssigkeit befindlichen Thermoele-

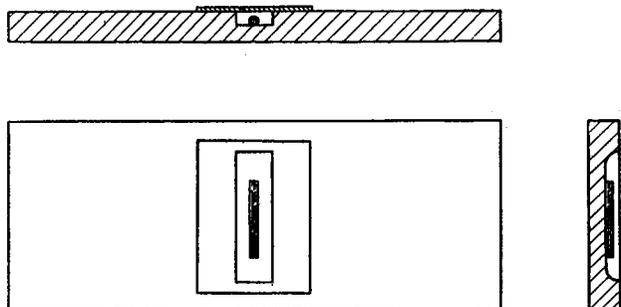


Abb. 16. Präparat auf Objektglas mit schlitzförmiger Vertiefung.

mentes kontrolliert. Die gleich neben dem Mikroskop angebrachte Skala des Galvanometerlichtbildes war direkt in Graden geeicht und die Temperatur konnte auf $0,2^\circ$ genau abgelesen werden.

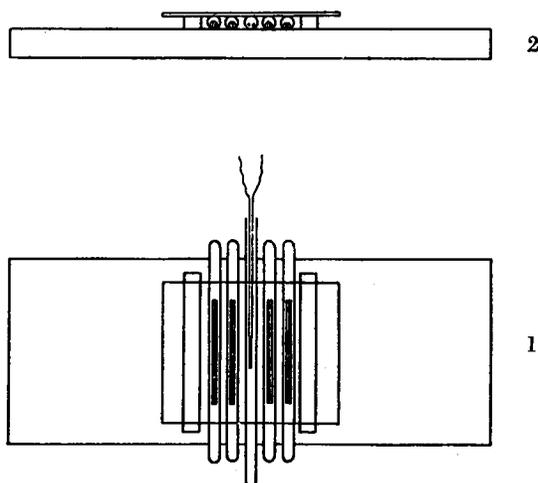


Abb. 17. Beobachtung in Glaskapillaren eingeschmolzener Fadenstückchen unter dem Mikroskop; Temperaturmessung durch Thermoelement. — 1 von oben gesehen; 2 von der Seite gesehen.

Durch eine im Wasserkreislauf vom Thermostaten eingebaute elektrische Heizvorrichtung konnte die Temperatur des Objektisches und des Präparates innerhalb etwa 6° variiert werden. Da der Temperaturkoeffizient des Brechungsvermögens der Immersionsmischungen $0,4 \times 10^{-3}$ betrug, konnten in dieser Weise einerseits etwa 2,5 Einheiten der dritten Dezimale überbrückt werden und andererseits die Messung auf etwa 2 Einheiten in der vierten Dezimale genau ausgeführt

werden. Da die Beobachtung des Kriteriums für gleiches Brechungsvermögen sich jedoch meistens nicht mit dieser Genauigkeit reproduzieren ließ, haben wir alle Messungen auf 3 Dezimalen abgerundet. Bei der Messung der Brechungsindices in absolut trockenem Zustand traten zu Anfang Schwierigkeiten auf. Es wurden dazu 100° P₂O₅ Vak. trockene Präparate verwendet. Es erwies sich aber als nicht möglich, die Präparate rasch genug in die Kapillaren zu bringen und einzuschmelzen. Bei der unvermeidlichen kurzen Berührung mit der Zimmerluft nahmen die Präparate an ihrer Oberfläche immer etwas Wasser auf, was zu falschen Ergebnissen führte. Da das Beckesche Einstellkriterium sich auf den Unterschied des Brechungsvermögens zwischen Flüssigkeit und Präparatoberfläche bezieht, waren die optischen Messungen für die durch gewichtsmäßig ganz geringe Feuchtigkeitsaufnahme an der Oberfläche viel empfindlicher als die Dichtemessungen. Das Eindringen des aus der Luft aufgenommenen Wassers von der Oberfläche her macht sich auch optisch bemerkbar indem man schon nach bloß ganz kurzer Berührung (1 Min.) des trockenen Präparates mit der Luft einen vom trockenen Fadenkern optisch scharf abgegrenzten feuchten Mantel beobachtet, die sich mit der Zeit allmählich nach innen verschiebt.⁵³⁾ Diese Erscheinung war so auffallend, daß wir zu Anfang

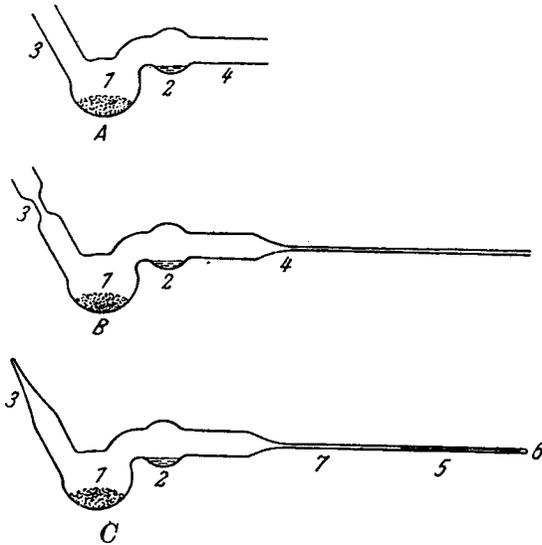


Abb. 18. Hilfsapparat zur Messung des Lichtbrechungsvermögens absolut trockener Cellulosefasern (Erklärung im Text).

geglaubt haben, daß die Immersionsflüssigkeit doch in trockene Präparate eindringen konnte. Bei Ausschluß jeglichen Feuchtigkeitszutrittes bleibt die Erscheinung jedoch aus und sind gut reproduzierbare Messungen möglich.

Angesichts dieser Schwierigkeiten glauben wir, daß frühere Autoren, die mit noch viel empfindlicherem Material, wie Ramie bzw. Baumwollfasern und außerdem mit weniger geeigneten Immersionsmitteln gearbeitet haben, nie das Brechungsvermögen wirklich trockener Cellulose gemessen haben. Wir beabsichtigen solche Messungen zu wiederholen.

⁵³⁾ Wir kommen auf diese interessante Erscheinung später zurück.

Die schließlich von uns angewandte, absolut zuverlässige und dazu leicht zu handhabende Methodik für die Untersuchung absolut trockener Objekte, war die folgende (siehe Abb. 18).

Der Glasapparat (Bild A) wird bei 1 mit etwas P_2O_5 und in dem Kügelchen 2 mit einem Tropfen der jeweils geeigneten Immersionsmischung beschickt. Dann wird das Glasröhrchen bei 3 etwas einlaufen gelassen und das Röhrchen 4 zu einer dünnwandigen Kapillare ausgezogen (Bild B), in die das Faserpräparat 5 eingeschoben wird (Bild C). Darauf wird das Ende der Kapillare bei 6 zugeschmolzen und der Apparat durch 3 evakuiert und hier ebenfalls zugeschmolzen.

Nun wird die Kapillare während der zur völligen Trocknung erforderlichen Zeit in eine Trockenpistole von 100° gesteckt. Die Flüssigkeit 2 bleibt dabei außerhalb der Pistole und wird daher nicht miterhitzt. Das Präparat, sowie die Immersionsflüssigkeit werden in dieser Weise völlig trocken. Schließlich wird der Apparat aus der Pistole herausgezogen und derart über 90° gedreht, daß die Kapillare senkrecht nach unten weist. Die Flüssigkeit 2 sammelt sich dann an der Mündung der Kapillare und wird durch Öffnen der Spitze 3 durch die eintretende Luft in die Kapillare hineingedrückt. Sofort darauf wird bei 7 ebenfalls abgeschmolzen. Das Präparat ist dann für die Messung fertig.

Nach Beendung jeder Messung wurde das Brechungsvermögen der Flüssigkeit in der Kapillare noch einmal im Refraktometer kontrolliert.

Korrektion für Restanisotropie.

Da die in gequollenem Zustand isotropen Modellfäden in trockenem Zustande immer noch eine geringe Restanisotropie (negativen Vorzeichens) aufweisen, die von Trockenspannungen herrührt, wurden die Messungen sowohl mit dem Analytator parallel als auch senkrecht zur Fadenachse ausgeführt. Der Unterschied der Brechungsindices betrug dann nie mehr als eine Einheit in der 3. Dezimale. Der Brechungsindex des isotropen Materiales n_{iso} wurde dann aus $n_{//}$ und n_{\perp} berechnet nach der Formel⁵⁴⁾

$$n_{iso} = \frac{1}{3} (n_{//} + 2n_{\perp}).$$

⁵⁴⁾ Auf die Begründung dieser Formel kommen wir später in anderem Zusammenhang zurück.