

brillen hängt unserer Ansicht nach von der zufälligen Stärke der Beanspruchung ab und ist nicht in der Faser vorgebildet.

Die Untersuchungen wurden mit einem in der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br. aufgestellten Übermikroskop der Siemens und Halske A.-G. durchgeführt.

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes G. m. b. H. Berlin-Zehlendorf und der Celluloseforschungszentrale Peschelmühle.

Zusammenhänge zwischen morphologischem Bau und Reaktionsweise technischer Zellstoffe

Von **H. Dolmetsch, E. Franz** und **E. Correns**

Mit 26 Abbildungen

(Eingegangen am 18. September 1943)

Die Charakteristik von Cellulosematerialien, die zur Durchführung chemischer Reaktionen in der Technik bestimmt sind, bereitet meist Schwierigkeiten.

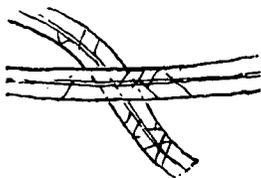
Zwar ist es in der letzten Zeit gelungen, durch eine Verfeinerung der analytischen, physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden wie auch durch Bewertung weiterer Eigenschaften, wie Wasserquellung, Xanthogenierwiderstand, Sorptionswärme u. a. die Eignung vor allem der technischen Zellstoffe für die verschiedenen Möglichkeiten der Weiterverarbeitung besser als bisher zu erkennen.

Trotzdem sieht man sich häufig vor die Tatsache gestellt, daß Zellstoffe, bei denen die üblichen analytischen Daten durchweg übereinstimmen, sich beim Einsatz in der chemischen Industrie so verschieden verhalten, daß der Fabrikationsprozeß gefährdet werden kann.

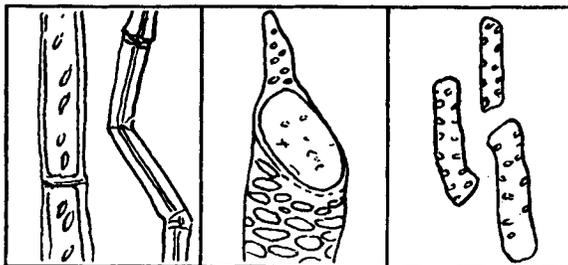
Entscheidend bleibt deshalb auch heute noch das empirische Ausprobieren des fraglichen Materials unter den Bedingungen des Fabrikationsprozesses.

Demnach müssen den nativen Cellulosefasern noch weitere maßgebende Eigenschaften innewohnen, die sich der bisher angewandten Bewertung nach rein chemischen oder technologischen Durchschnittswerten entziehen, da diese Art der Beurteilung letzten Endes zu einer Auffassung der Cellulosesubstanz als mehr oder weniger homogenes Gemenge amorpher Cellulose mit verunreinigenden Begleitstoffen führt.

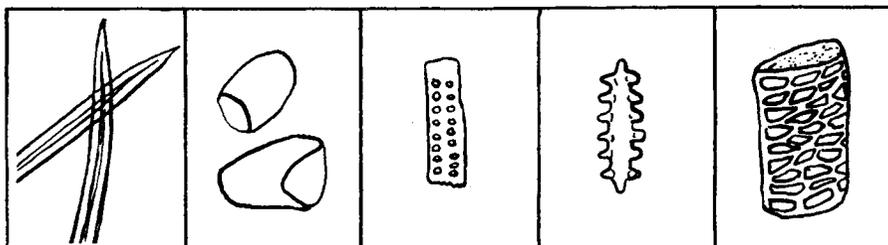
Die Zunahme der Zelltypen

A) Pflanzenhaare.
Abb. 1. Baumwoll-Linters.100% einzellige
Samenhaare

B) Stammholz. Abb. 2. Buchen-Zellstoff.

Früh- u. Spätholz-
Tracheiden 60%Netzgefäße
3%Markstrahl-
zellen 37%

C) Halme. Abb. 3. Getreidestroh.

Tracheiden
4,8%Parenchym
18%Markzellen
15%Oberhautzellen
16%Netzgefäße
2%

(Die Ziffern bezeichnen den zahlenmäßigen Anteil der einzelnen Zelltypen)

Die nachstehenden Untersuchungen sollen dagegen durch direktes Verfolgen gewisser Reaktionen auf optischem Wege eine Bewertung unter Berücksichtigung der außerordentlich differenzierten morphologischen Struktur der nativen Cellulose ermöglichen.

Wie im zweiten Teil der Arbeit gezeigt wird, führt diese Betrachtungsweise weiterhin zu interessanten Einblicken in den Aufbau der nativen Cellulosefasern aus ihren kleinsten Bauelementen.

Die ursprünglich für chemische Zwecke allein zur Verwendung kommenden Celluloserohstoffe, Baumwoll-Linters und Fichtenzellstoff, stellten infolge ihrer Zusammensetzung aus gleichartigen Zellelementen (Samenhaare bzw. Holztracheiden) von gleicher Zusammensetzung und Reaktionsweise einheitliche Produkte dar. Durch die in den letzten Jahren immer mehr steigenden Anforderungen an die Rohstoffbasis auf dem Cellulosegebiet wurde vor allem für die chemische Weiterverarbeitung eine Verlagerung auf Pflanzenteile bzw. Pflanzenarten mit wesentlich komplizierterem und differenzierterem Aufbau notwendig.

n Cellulose-Rohstoffen.

D) Zweige. Abb. 4a. Maulbeerruten.

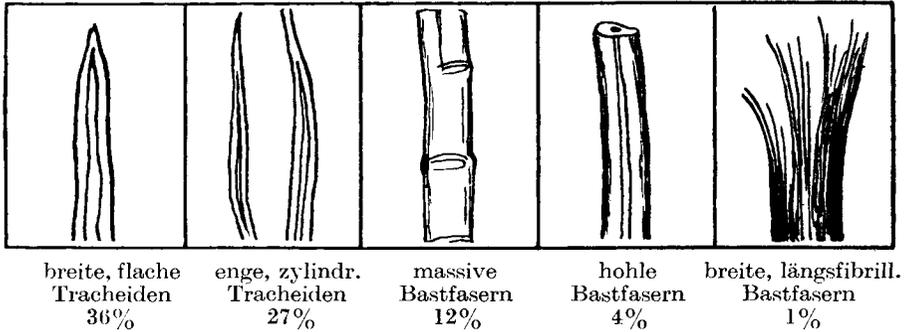
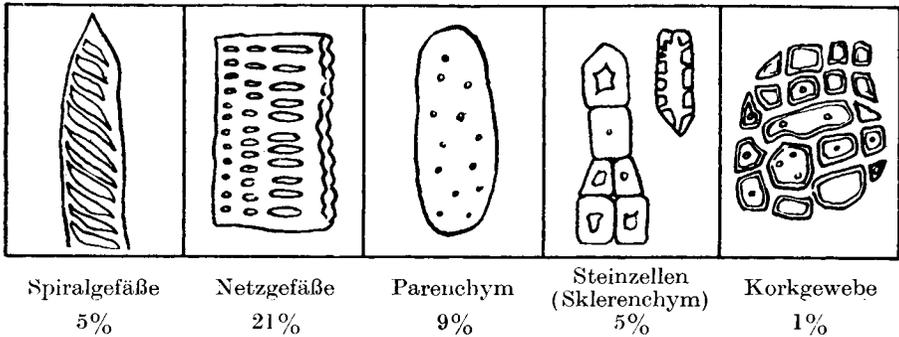


Abb. 4b. Maulbeerruten.



an dem betreffenden Zellstoff auf Grund mikroskopischer Auszählung.)

Dementsprechend wird auch eine zunehmende Zahl sehr verschiedener Zelltypen erfaßt, die von der Pflanze zur Erfüllung der zahlreichen Spezialaufgaben entwickelt wurden.

Die Abb. 1—4 geben eine Übersicht der Zelldifferenzierung in Rohstoffen aus Pflanzenhaaren, Holz, Halmen und ganzen Zweigen.

Seit langem ist weiter bekannt, daß sich die einzelnen Zelltypen je nach ihrer Aufgabe nicht nur in der äußeren Form, sondern auch in ihrer stofflichen Zusammensetzung stark unterscheiden.

Es sei hier nicht näher eingegangen auf die unterschiedliche Zusammensetzung der Protoplasten selbst sowie auf diejenige ihrer wasserlöslichen, verseif- oder emulgierbaren Sekrete, Ein- oder Ablagerungen wie Zuckerarten, Stärke, Öle, Fette, Harze, Wachse, Farbstoffe oder schwer lösliche Salze, wie z. B. Oxalate, da diese Stoffe beim Aufschlußprozeß gewöhnlich mehr oder weniger vollständig entfernt werden und somit im technischen Zellstoff nicht mehr in wesentlichen Mengen vorliegen.

Dagegen sei z. B. auf die meist schwer löslichen Kohlenhydrate hingewiesen, die, wie besonders die Galaktane und Mannane als sogenannte Reservecellulosen oft ausschließliche Bestandteile der Verdickungsschicht gewisser Sklerenchymzellen (z. B. der sogenannten Steinzellen) sind.

Weiter zeigten neuere Arbeiten von Kienitz und Klauditz,¹⁾ daß die Markstrahlzellen des Buchenzellstoffs sich im Lignin- und Pentosangehalt, in der Aceton- und Alkalilöslichkeit wie auch im Polymerisationsgrad des Celluloseanteils wesentlich von der Summe der übrigen Zellelemente unterscheiden.

Hieraus ergibt sich, daß eine summarische Analyse der oft aus einer Vielzahl stark verschiedener Zellelemente zusammengesetzten neuen Zellstoffarten über ihre Verwendbarkeit oft keine eindeutigen Aussagen zuläßt.

So kann z. B. ein Zellstoff mit brauchbarem Gesamtpentosangehalt diesen in einem verhältnismäßig gering vertretenen Zelltyp derartig konzentriert enthalten, daß eine klare Lösung des acetylierten oder nitrirten Zellstoffs unmöglich ist und auch beim Viscoseprozeß wesentliche Störungen auftreten können.

Während nun beim Herabdrücken des Gesamt-Pentosangehalts durch Hydrolyse oder verschärfte Aufschlußbedingungen die Qualität der übrigen Zellanteile unnötigerweise geschädigt wird, könnte eine mechanische Aussonderung des ungeeigneten Zellanteils leicht zu einem vollwertigen Zellstoff führen, wobei weiter die Möglichkeit besteht, daß der ausgesonderte Zellanteil wiederum für andere Verwendungsarten bevorzugt geeignet sein könnte.²⁾

Weiter führten die im Folgenden geschilderten morphologischen Untersuchungen zu der Erkenntnis, daß auch die stoffliche Zusammensetzung verschiedenartiger Bauelemente sogar derselben Zellwand ausgeprägte Unterschiede aufweisen kann, so daß die einzelnen Bauelemente gegenüber demselben Medium gänzlich verschiedenartig reagieren können.

Es erscheint deshalb wichtig, den Aufbau und die Zusammensetzung sowohl der einzelnen Zellwände eines Zellstoffs wie auch der morphologischen Bauelemente der einzelnen Zellen kennen zu lernen.

Diese Aufgabe wird dadurch wesentlich erleichtert, daß die pflanzlichen Gewebe nur aus einer beschränkten Zahl von Zelltypen zusammen-

¹⁾ Holz als Roh- und Werkstoff 11, 353 (1940); 3, 89 (1941).

²⁾ So konnte nach E. Borchers (Der Papierfabrikant, April 1943, H. 1, S. 23) der Harzgehalt eines Sulfitzellstoffs durch großtechnische Aussonderung des Anteils an kleinen Zellarten (Mehlstoff) auf die Hälfte reduziert werden. Der abgetrennte Anteil hatte einen Harzgehalt von 7—10%.

gesetzt sind, die bei den meisten Pflanzenarten nur geringfügige Variationen ihres Bauprinzips aufweisen. Zur Aufklärung der chemischen und physikalischen Morphologie dieser Zelltypen soll die vorliegende Arbeit, die sich zunächst auf die cellulosehaltigen Zellwände beschränkt, einen Beitrag liefern.

Die Bildung von Querspalten in nativen Cellulosefasern.

Seit langem ist bekannt, daß Baumwollfasern nach Behandlung mit heißer Schwefelsäure quer zur Faserrichtung verlaufende Spalten aufweisen, so daß sie bei geringer mechanischer Beanspruchung in querschnittartige Scheibchen zerfallen.³⁾ Von dieser Erscheinung wird sogar großtechnisch in der Textilindustrie Gebrauch gemacht. Die zur Befreiung der Wolle von beim Färben störenden Cellulosefasern durchgeführte Carbonisierung beruht auf der Querspaltbarkeit derselben nach Hydrolyse durch heiß aufgetrocknete Schwefelsäure.

Diese Querspaltbildung, die in neuerer Zeit auch an ungenügend xanthogenierten Zellstoffasern beobachtet wurde,⁴⁾ soll nach Lüdtkke⁵⁾ durch ein die Faser in regelmäßigen Abständen quer durchziehendes jeweils doppelwandiges Fremdhautsystem hervorgerufen werden. Dies wird jedoch in neuerer Zeit von verschiedener Seite bestritten⁶⁾ und die Bildung der Querrisse meist als eine von porösen Stellen der Oberfläche aus örtlich in die Tiefe dringende Abbaureaktion erklärt.

Bei der Beobachtung der Querspaltbildung an nativen Cellulosefasern verschiedener Herkunft konnte beobachtet werden, daß gewisse Fasern bzw. Zellwände regelmäßig, andere dagegen nie Querspalten aufwiesen.

Da hierin eine Möglichkeit gegeben schien, gewisse Zelltypen zu charakterisieren bzw. Einblick in ihren Aufbau zu erhalten, wurde eine systematische Untersuchung der Spaltbildung an einer über 50 Faser- und Zellstoffe verschiedener Herkunft und Aufschlußart umfassenden Versuchsreihe durchgeführt.

Als Präparationsmethode wurde zunächst eine 15 (bzw. 45) Minuten

³⁾ J. v. Wiesner, Sitzungsber. Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien **93**, I, 17 (1886); **99** (1890); Velaney u. Searl, Proc. Roy. Soc. Lond. **106**, 357 (1930); E. Franz, Die Chemie **56**, 113 (1943).

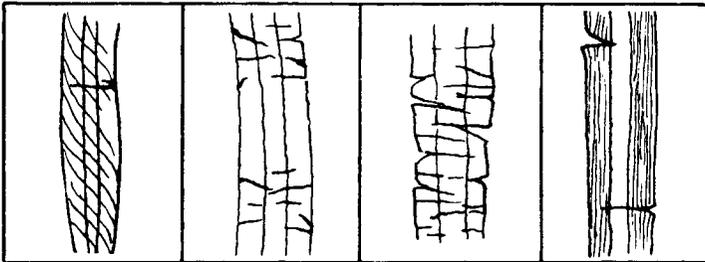
⁴⁾ E. Kühnel, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 369, 394 (1940); J. Jurisch, Jentgens Kunstseide u. Zellwolle **22**, 346 (1940); Krüger, Jentgens Kunstseide u. Zellwolle **1**, 5 (1941).

⁵⁾ M. Lüdtkke, Liebigs Ann. Chem. **456**, 201 (1927); **466**, 27-58 (1928); Biochem. **233**, 1 (1931).

⁶⁾ G. v. Iterson, Chem. Wochenbl. **30**, 16 (1933); W. Schramek, Mitt. d. Deutschen Forsch.-Inst. f. Textilindustrie in Dresden III, **3**, 14 (1941); H. Staudinger u. J. Jurisch, Melliand Textilber. **20**, 693 (1939).

dauernde Hydrolyse der Faser- bzw. Zellstoffprobe mit 10%-iger Schwefelsäure bei 100° vorgenommen. Nach dem Neutralwaschen wurden die Querspalten durch Quellung mit 15%-iger Natronlauge entwickelt und mikroskopisch verfolgt.

Die beobachteten Spalt- und Quellungsformen wurden zeichnerisch wiedergegeben, da auf diese Weise Unwichtiges vernachlässigt und der enge Bereich der mikroskopischen Scharfeinstellung erweitert werden konnte. Die natürlichen Größenverhältnisse wurden mittels eines optischen Zeichenapparates übertragen.



Steile Spiralspalten, gelegentlich Querspalten, 48%

Lokale Anhäufung kleiner Querspalten 28%

Große Zahl ausgeprägter Querspalten 16%

Ausgeprägte Längsspalten, gelegentlich Querspalt. 8%

Abb. 5. Spaltbildung an Tracheiden aus Buchensulfitzellstoff.

Die Spaltbildung erfolgte bei den einzelnen Zellen in so verschiedenem Grade und derart verschiedener Form (außer Querspalten wurde besonders auch längs- und spiralgeläufige Spaltbildung beobachtet), daß auch hier eine prozentuale Erfassung der einzelnen Spalttypen erforderlich war. Abb. 5 zeigt als Beispiel die Spaltbildung der Tracheiden eines Buchensulfitzellstoffes, der mit Kochlauge von hoher Acidität aufgeschlossen war, nach $\frac{1}{4}$ -ständiger Säurekochung in Natronlauge gequollen, mit Angabe des prozentualen Anteils der verschiedenen Spalttypen.

Das Ergebnis dieser umfassenden Versuchsreihe konnte folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Spaltbildung trat nur bei Tracheiden, Bastfasern und gewissen Haaren auf, die sich auch durch ihre optische Anisotropie von den übrigen Zelltypen unterscheiden. Ein Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen liegt nahe.

2. Neben Querspalten wurden bei diesen Zelltypen auch Längs- und steile Spiralspalten beobachtet.

3. Auch die Querspalten verlaufen in einer flachen Spirale.

4. Die einzelnen Tracheiden desselben Zellstoffes reagieren verschieden stark und auch oft verschiedenartig.

5. Gefäße, Parenchym- und Markzellen quellen dagegen völlig gleichmäßig oder zerfallen in unregelmäßige Stücke.

6. Das Auftreten der Spaltbildung war unabhängig von der Art der zur Zellstoffgewinnung benutzten Pflanze.

7. Dagegen zeigte sich eine klare Abhängigkeit von der Art des Aufschlusses und der Dauer der Säurekochung. Lediglich durch alkalische Zerkleinerung und Chlorierung (z. B. Pomilio-Verfahren) gewonnene Zellstoffe ergaben keinerlei Querspalten.

Zur näheren Untersuchung der unter 5. genannten Einflüsse wurde Buchenholz derselben Herkunft nach 5 verschiedenen gebräuchlichen Verfahren aufgeschlossen, wobei eine weitgehende Herabdrückung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades erstrebt wurde, um die für die jeweilige Aufschlußart charakteristische Beeinflussung des Zellstoffs möglichst hervortreten zu lassen.

Tabelle 1.
 Analysendaten des nach verschiedenen Methoden erkochten Buchenzellstoffs.

	Sulfat	Vorhydrolyse Sulfat	Sulfit	Vorhydrolyse Sulfit	Salpetersäure n. Kürschner
α -Cellulose	92,0 %	81,0 %	92,05%	86,0 %	60,0%
Pentosan	11,97%	3,25%	7,9 %	7,63%	17,3%
Cu-Viscosität (technisch) 1% .	151	54	670	294	150
D. P. (Cuoxam) ..	628	360	1174	950	715
D. P. (Nitrat)	740	450	1600	1400	800
Acetonunlösliches des Nitrats	15%	1,2%	0,5%	—	0,4%

Die im Mikroskop beobachteten Spaltbildungen wurden in der folgenden Abb. 6 in schematischer Wiedergabe zusammengefaßt.

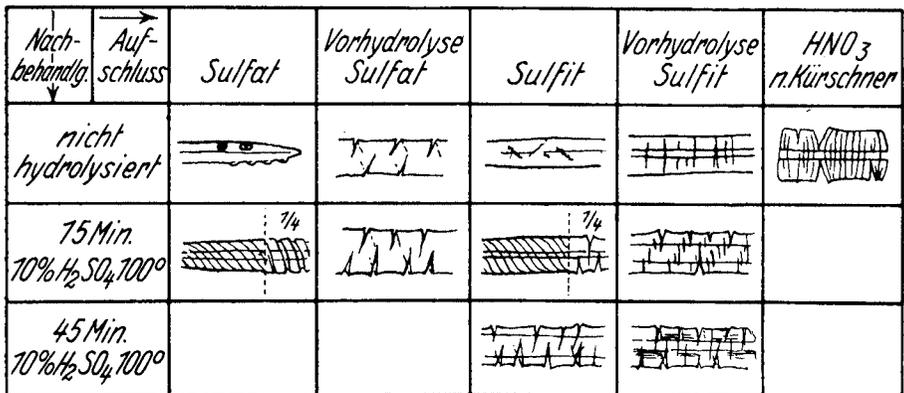


Abb. 6. Spaltbildung in Buchenholztracheiden in 15%-iger Natronlauge in Abhängigkeit von Aufschlußgrad und Nachhydrolyse.

Es ergab sich eine starke Zunahme der Querspaltbildung mit steigender Acidität. Dabei erscheint es gleichgültig, ob die Säure während der Vorbehandlung des Holzes (Vorhydrolyse), während des Aufschlußprozesses (Sulfit- oder Salpetersäureaufschluß) oder erst auf dem fertigen Zellstoff (Schwefelsäurekochung) zur Einwirkung kam.

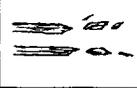
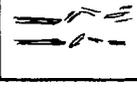
Nach- behandlg. ↓	Auf- schluss →	Sulfat	Vorhydrolyse Sulfat	Sulfit	Vorhydrolyse Sulfit	HNO ₃ n. Kürschner
nicht hydrolysiert						
15 Min. 70% H ₂ SO ₄ , 100°						
45 Min. 70% H ₂ SO ₄ , 100°						

Abb. 7. Quellung verschiedenartig aufgeschlossenen und behandelten Buchenzellstoffs in verdünnter Kupferoxydammoniaklösung.

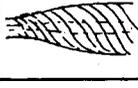
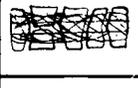
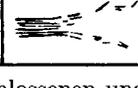
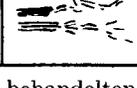
Nach- behandlg. ↓	Auf- schluss →	Sulfat	Vorhydrolyse Sulfat	Sulfit	Vorhydrolyse Sulfit	HNO ₃ n. Kürschner
nicht hydrolysiert						
15 Min. 70% H ₂ SO ₄ , 100°						
45 Min. 70% H ₂ SO ₄ , 100°						

Abb. 8. Quellung verschiedenartig aufgeschlossenen und behandelten Buchenzellstoffs in 75%-iger Phosphorsäure mit einem Zusatz von 4 Vol.-% konz. Schwefelsäure.

Interessant ist ferner, daß die Querspalten stets etwas geneigt zum Faserquerschnitt verlaufen und deutlich wandeln. Bei der vorhydrolysierten Sulfitzellstoffprobe ohne Schwefelsäurekochung war deutlich der Beginn der Querspaltung im Faserinnern festzustellen.

Um einen weiteren Einblick in das durch die Hydrolyse gelockerte Gefüge zu erhalten, wurden dieselben Zellstoffe auch in stark mit Ammoniak verdünnter Kupferoxydammoniaklösung, sowie in 75%-iger Phos-

phorsäure gequollen, der zur Steigerung der Quellungswirkung 4 Vol.-% konz. Schwefelsäure zugesetzt worden war (Abb. 7 und 8).

Beide Quellungsmittel wirken überraschenderweise zunächst gleich, obwohl extreme p_H -Unterschiede bestanden. Erst nach längerer Zeit kommt die spezifische Wirkung der Säure durch Zerstörung der äußeren Spiralstruktur und deutliche Ausbildung der Längsstruktur zum Ausdruck. Dies ist aus obiger Abb. 8 nicht ersichtlich, da die Wiedergabe stets unmittelbar nach Beendigung des ersten Stadiums der Einwirkung erfolgte.

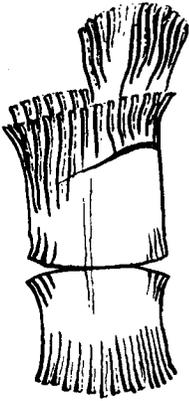


Abb. 9. Längsstruktur einer Fichtentracheide nach Herauslösen der hydrolytisch abgebauten, weniger widerstandsfähigen Zwischenschichten mit Natronlauge
 $v = 900 \times$.

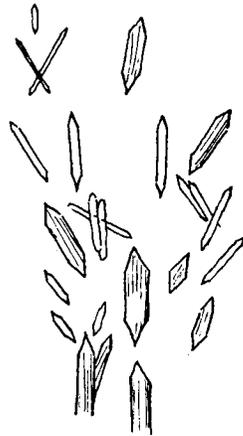


Abb. 10. Krystallähnliche Korrosionsfiguren bei der Auflösung hydrolytisch abgebauter Tracheiden in verdünntem Kupferoxydammoniak
 $v = 450 \times$.

Der alkalisch aufgeschlossene Zellstoff zeigte sehr deutlich die bekannte Kugel- und Spiralbauchquellung; bei alkalischen Aufschluß nach Vorhydrolyse indessen merklich deutlich geschwächt.

Auch der mit schwacher Säure aufgeschlossene Sulfitzellstoff zeigte noch schwache Spiralen, daneben aber schon eine deutliche längsorientierte Struktur der sekundären Mittelschicht.

War dagegen der Aufschluß mit der Einwirkung starker Säuren verbunden, wie z. B. beim Sulfitverfahren mit Vorhydrolyse oder besonders beim Salpetersäureaufschluß, so verschwand die Spiralstruktur vollständig, während die längsfibrilläre oder lamellare Struktur der Mittelschicht überraschend deutlich zu Tage trat (vgl. Abb. 9).

Ebenso zerstörte schon eine 15 Minuten dauernde Nachhydrolyse mit heißer 10%-iger Schwefelsäure die Spiralstruktur nahezu völlig, wie dies insbesondere beim nachfolgenden Quellen in alkalischem Medium deut-

lich zu erkennen war. Gleichzeitig erfolgte die Differenzierung der Mittelschicht in Längselemente, womit eine Herabsetzung der Querquellung parallel lief. Diese ging in manchen Fällen so weit, daß eine Auflösung der Faser ohne jede Quellung möglich war.

Interessant sind die hierbei auftretenden regelmäßigen, krystallähnlichen Auflösungsfiguren, die schon K. Hess und G. Schultze bei der partiellen Azetylierung von Ramie fanden.⁷⁾ Tatsächlich zeigen sie auch deutliche Doppelbrechung mit Auslöschung des polaris. Lichtes in Richtung ihrer Längsachse, da in dieser Richtung die parallel liegenden Fibrillen verlaufen, aus denen diese Gebilde bestehen. Die gleichmäßige Zuspitzung entsteht dagegen, wie mikroskopisch beobachtet werden konnte,

Herkunft u. Aufschlussart	Vorhydrolyse-Sulfataufschl.			kalte Säurebehaltg.-Sulfataufschl.		
	Na OH	Cuoxam	H ₃ PO ₄	Na OH	Cuoxam	H ₃ PO ₄
nicht hydrolysiert						
75 Min. 70% H ₂ SO ₄ 700°						
45 Min. 70% H ₂ SO ₄ 700°						

Abb. 11. Quellung von stark und schwach vorhydrolysiertem Kartoffelkrautsulfatzellstoff.

durch die quellungslose Korrosion bei der Auflösung und hat mit echten Krystallflächen nichts zu tun (Abb. 10).

Bei allen diesen Untersuchungen zeigte es sich stets, daß eine abwechselnde alkalische und saure Behandlung den morphologischen Aufbau der nativen Fasern in besonderem Maße zerstört.

Auffallend ist beim Vergleich der Natronlaugequellung mit den Quellungsformen in Kupferoxydammoniak und Phosphorsäure der Zusammenhang zwischen Querspaltan und Längsstruktur (vgl. Abb. 6, 7 und 8). Je deutlicher die Längsstruktur der Mittelschicht freigelegt wird, um so stärker tritt die Querspaltbildung beim Behandeln mit NaOH hervor. Besonders deutlich ist dies beim Salpetersäure-Aufschluß zu sehen.

Die obige Abb. 11 zeigt dieselben Verhältnisse an zwei Kartoffel-

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 456, 55 (1927).

kraut-Zellstoffen, von denen der eine bei der S. 172 angeführten Untersuchung (NaOH-Quellung nach $\frac{1}{4}$ -stündiger H_2SO_4 -Kochung) eine sehr starke Querspaltung in allen Tracheiden aufwies, während der andere keinerlei Differenzierung erkennen ließ.

Die nachträgliche Ermittlung der Aufschlußbedingungen ergab, daß der erste nach heißer Vorhydrolyse, der andere aber nur nach kalter Behandlung mit derselben 0,6%-igen HCl unter gleichen Bedingungen alkalisch aufgeschlossen worden war.

Der Zellstoff aus heiß vorhydrolysiertem Material zeigte zunächst in Cuoxam und H_3PO_4 eine deutliche Spiralstruktur der äußeren und inneren Schicht der Sekundärwand, die aber nach 15 Minuten Hydrolysedauer völlig verschwand, worauf in allen Quellungsmitteln starke und zahlreiche Querspalten auftraten.

In Kupferoxydammoniak und Phosphorsäure trat außerdem die Längsstruktur — hier bei Kartoffelkraut meist etwas schräg gewendet — deutlich hervor. Auch das Querspaltsystem erwies sich als deutlich wendelnd, indessen war seine Richtung stets senkrecht auf die Richtung der Längsspalte.

Nach $\frac{3}{4}$ -stündiger Nachhydrolyse traten die Längselemente in Kupferoxydammoniak und Phosphorsäure, die Querspalten dagegen in Natronlauge bedeutend verstärkt in Erscheinung.

Dagegen zeigte die nur kalt vorhydrolysierte Faser beim Quellen und Lösen keine weitere Differenzierung als höchstens ein Zurückstülpen oder Abplatzen schlauchartiger äußerer Schichten.

Erst nach $\frac{3}{4}$ -stündiger Nachhydrolyse trat wenigstens bei einem geringen Teil der Tracheiden Querspaltbildung in NaOH und Längsstruktur in den beiden anderen Quellungsmitteln auf.

Auch bei dieser Versuchsreihe wird der auflockernde Einfluß des hydrolytischen Abbaues sichtbar, ebenso wie der Zusammenhang zwischen Längs- und Querstruktur.

Die beiden nächsten Abb. 12 und 13 zeigen den Einfluß der Hydrolyse auf zwei ausschließlich alkalisch aufgeschlossen vorbehandelte Fasern: Fichtenzellstoff nach dem Uddeholmverfahren alkalisch aufgeschlossen und veredelt, und Linters, gebeucht und gebleicht. Es wurde schematisch die Struktur der Faser in Wasser, sowie die hauptsächlich bei der Quellung in den bisher zur Anwendung gekommenen Quellungsmitteln auftretenden Formen wiedergegeben. Dazu kommt hier noch die Quellung bei der Auflösung der nach Ekenstam⁸⁾ erst mit 75%-iger Phosphorsäure behandelten Faser in 85%-iger Phosphorsäure, die ein grundsätzlich anderes Bild ergibt.

⁸⁾ A. auf Ekenstam, Swensk Papperstidn. 45, 81 (1942).

Auch diese beiden Versuchsreihen zeigen klar die Zerstörung der in beiden Fällen ursprünglich vorhandenen Spiralstruktur durch die Säurehydrolyse, sowie die geringe Widerstandsfähigkeit alkalisch aufgeschlossenen Materials gegen den Angriff der heißen Säure (Zerfall in kleine Bruch-

Nach- behandlg. ↓	Quell- mittel →	H ₂ O	Na OH	Cuoxam	H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ 75%+85%
unbehandelt						
75 Min. 10% H ₂ SO ₄ 100°						
45 Min. 10% H ₂ SO ₄ 100°						

Abb. 12. Sulfat-Fichtenzellstoff Uddeholm in verschiedenen Quellungsmitteln.

Nach- behandlg. ↓	Quell- mittel →	H ₂ O	Na OH	Cuoxam	H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ 75%+85%
unbehandelt						
75 Min. 10% H ₂ SO ₄ 100°						
45 Min. 10% H ₂ SO ₄ 100°						

Abb. 13. Linters, gebeucht und gebleicht, in verschiedenen Quellungsmitteln.

stücke). Sauer aufgeschlossene Fasern sind nach derselben Nachhydrolysezeit äußerlich noch intakt.

Auch die Wendelung der Querspalten und die Freilegung der Längsstruktur im Verlauf der Hydrolyse war deutlich zu erkennen. Parallel damit ging auch hier eine beträchtliche Verminderung der Dickenquellung (aus der schematischen Wiedergabe nicht ersichtlich).

Besonders interessant ist die vollständig abweichende Quellungsform der mit 75%-iger Phosphorsäure vorbehandelten Faser in 83%-iger Phosphorsäure. Die in 75%-iger Phosphorsäure in ausgeprägtem Maße festgestellten Längsspaltungen (Lamellen und Fibrillen) verschwinden

bei Konzentrationserhöhung plötzlich zugunsten einer starken regelmäßigen Querspaltung senkrecht zur Faserachse. Gleichzeitig tritt die Linkswindung der Innenspirale deutlich hervor. (Infolge der hohen Lichtbrechung der Säure konnte der Zustand der Faser erst nach dem Auswaschen und Neutralisieren mit Ammoniak beobachtet werden.)

Da diese Querstruktur mit der Querspaltbildung in Natronlauge in engstem Zusammenhang zu stehen schien, interessierte es, wieweit sie sich auch an den eingangs untersuchten verschieden aufgeschlossenen Buchenzellstoffen reproduzieren ließ.

Nach- behandlg. ↓	Auf- schluß →	Sulfat	Vorhydrolyse Sulfat	Sulfit	Vorhydrolyse Sulfit	HNO ₃ n. Kürschnern
nicht hydrolysiert						
75 Min. 70% H ₂ SO ₄ , 100°						
45 Min. 70% H ₂ SO ₄ , 100°						

Abb. 14. Querelemente in verschieden aufgeschlossenen Buchenzellstoffen.

Die Reaktion wurde zweckmäßigerweise auf dem Objektträger so durchgeführt, daß eine Spur Zellstoffmaterial in einem Tropfen 75%-iger Phosphorsäure gleichmäßig verteilt wurde. Durch Verrühren mit 2 Tropfen 85%-iger Phosphorsäure wurden die Querspaltflächen entwickelt und durch Zusatz von 3 Tropfen Wasser die Quellung so weit zurückgedrängt bzw. die Lichtbrechung der Säure so weit erniedrigt, daß das Ergebnis mikroskopisch beobachtet werden konnte (Abb. 14).

Überraschenderweise tritt bei dieser Quellungsmethode bei allen Aufschlußverfahren und bei Vor- wie Nachhydrolyse entgegen der Vielfalt der bisher beobachteten Quellungs- und Spalterscheinungen nur eine einzige Form hervor: Die Aufspaltung in Querelemente. (Die in manchen Fällen beobachteten in der Faserrichtung verlaufenden Partikel sind ungequollene Reste der Faserwand, die bei längerer Einwirkung ebenfalls zu Querelementen aufquellen.) Die tiefgreifende Einwirkung der Hydrolyse vor, während und nach dem Aufschluß kommt hier nur in einer mehr oder weniger weitgehenden Auflösung der gequollenen Faser in kleinste elliptische Partikel von einheitlicher Größe (etwa $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ μ) zum Ausdruck, die schließlich ebenfalls verschwinden. Sie dürften mit den Farr-

schen „Cellulose-Particles“⁹⁾ identisch sein. Bei weniger stark aufgelockerten Fasern sind diese Teilchen deutlich als mit ihrer längeren Achse parallel zur Faserachse hintereinander angeordnet zu erkennen.

Im folgenden soll auf diese Aufspaltung in Querelemente noch näher eingegangen werden:

Nach Ekenstam¹⁰⁾ bildet sich zunächst mit 75%-iger Phosphorsäure unter geringer Quellung die Anlagerungsverbindung, die sodann in 83%-iger Säure unter starker Quellung in Lösung geht. Durch sofortige Behandlung mit 83%-iger Säure kann derselbe Effekt nicht erreicht werden, möglicherweise weil die außerordentlich starke Quellung der äußeren Schichten den Zutritt weiterer Säure zum Faserinneren verhindert. Übrigens gelingt es bei intakten nativen Fasern bei normaler Temperatur nie, die gesamte Substanz in Lösung zu bringen: Es bleibt stets ein Gerüst der hochmolekularsten Anteile zurück.

Dieses schlagartige Umklappen der Spaltebenen bei einer geringen Konzentrationserhöhung der Phosphorsäure war schon früher von uns an substantiv gefärbten Fasern festgestellt worden, jedoch erschwerten damals Wolken von durch Farbstoff koagulierter Cellulose und die von der Cellulose wenig verschiedene Lichtbrechung die genauere Verfolgung der Vorgänge. Deshalb wurde nun stets ungefärbte Faser mit wenig 75%-iger Phosphorsäure kurze Zeit in Berührung gebracht und dann durch Zugabe von stärkerer Säure die Konzentration auf etwa 83% erhöht. Hierauf wurde mit verdünnter Säure und schließlich mit Wasser die gelöste Cellulose ausgewaschen, mit verdünnter NH_3 neutralisiert und nachträglich mit Kongorot gefärbt. Auf diese Weise entstanden die in der Folge beschriebenen, sehr deutlichen Präparate.

Durch vorsichtige Konzentrationserhöhung der Säure wurde an Fichtenzellstoff folgender Übergangszustand erfaßt:

Die zunächst vorhandene ausgeprägte Längsaufspaltung der Lamellen verschwand unter fächerartiger Ausweitung an den Stellen, an denen die äußerste Mantelschicht platzte und den Kugelquellungen Raum gab. An derselben Stelle begannen die Querstreifungen, die zunächst so gekrümmt waren, daß sie an jeder Stelle senkrecht zu den Längsspalten und dem Umfang der Kugelquellung standen. Die Spiralwindungen der sekundären Innenschicht traten sehr deutlich hervor (Abb. 15).

Abb. 16 zeigt bei stärkerer Quellung den Zusammenhang der hier etwas abgeschwemmten Querlinien mit den Spiralen des Innenschlauches.

Noch deutlicher erscheint der Zusammenhang in der nachstehenden Abb. 17, die das mittels geringerer Phosphorsäurequellung aufgelockerte Gefüge eines Sulfat-Spezial-Fichtenzellstoffs zeigt. Man sieht, daß die

⁹⁾ W. K. Farr, J. phys. Chem. 42, 1113 (1938).

¹⁰⁾ A. a. O.

Querlinien die Oberfläche der Faser als mehr oder weniger aufgespaltene Risse erreichen, die an dem nach außen gewölbten Scheitel der Innen-

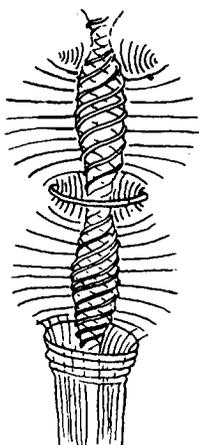


Abb. 15.

Abb. 15. Übergang von Längs- in Querelemente bei der Quellung einer Fichtentracheide in Phosphorsäure. $v = 900 \times$.

Abb. 16. Querelemente bei stärkster Quellung einer Fichtentracheide in Phosphorsäure. $v = 900 \times$.

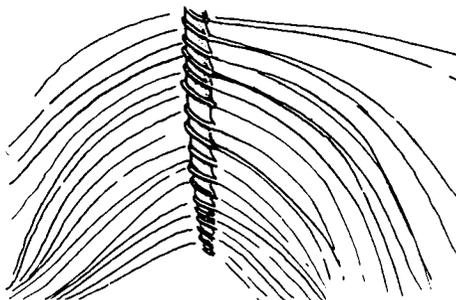


Abb. 16.

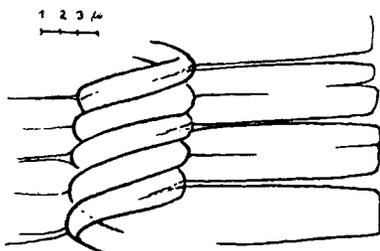


Abb. 17. Ansetzen der Querspalten an der Innenspirale. (Uddeholm-Sulfat-Fichtenzellstoff, gequollen in Phosphorsäure, neutralisiert und ausgewaschen). $v = 2000 \times$.

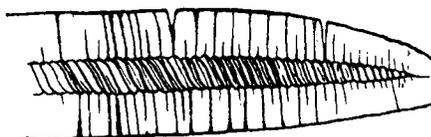


Abb. 18. Zusammenhang zwischen Querspaltsystem und Innenspirale. (Fichtentracheide, gequollen in Phosphorsäure, ausgewaschen). $v = 900 \times$.

Abb. 19. Mechanische Abwicklung einer Querspirale, wobei mehrere Gänge zu einem breiten Bande vereinigt werden. $v = 300 \times$.

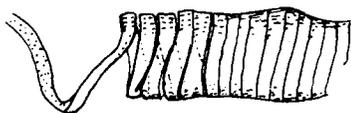


Abb. 19.

Abb. 20. Verlauf der Querspirale in Tracheiden, schematisch.

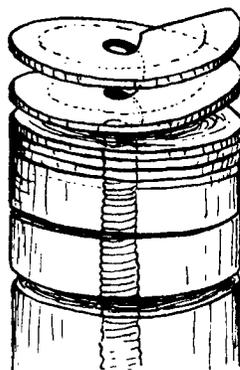


Abb. 20.

spirale ansetzen. Sie folgen den Gängen der Spirale in ihrer ganzen Länge, wie durch Heben und Senken der scharf abbildenden Objektebene des Mikroskops bis zur tangentialen Berührung der Innenspirale festgestellt werden kann.

Gewöhnlich setzen die Spalten innen an jeder Windung sicht bar an, erreichen aber nur zum Teil, meist in regelmäßigen Abständen, also z. B. nur jeder 2., 3. oder 4. Gang, die Oberfläche der Faser (Abb. 18).

Hieraus erklärt sich aber, daß die Schichtdicken von gelegentlich auftretenden, durch mechanische Beeinflussung abwickelbaren Mittelschichtspiralen meist ein Vielfaches der Windungsdicke der Innenspirale

Querspiralstrukturen, mittels Phosphorsäurequellung in Tracheiden verschiedener Pflanzenarten nachgewiesen.

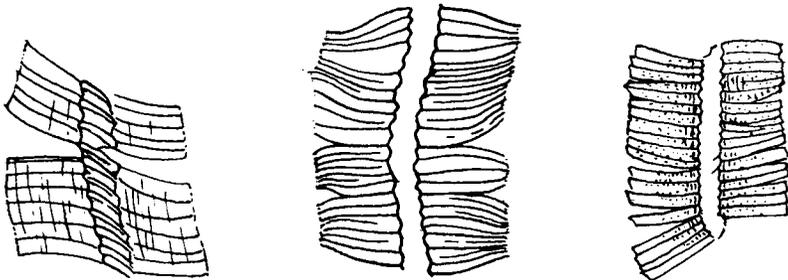


Abb. 21 ($v = 900 \times$).

Abb. 22 ($v = 900 \times$).

Abb. 23 ($v = 900 \times$).

Abb. 21. Querspiralstruktur in Tracheiden des Kartoffelkrautes (*Solanum tuberosum*).

Abb. 22. Querspiralstruktur in Tracheiden des Strohzelellstoffs (*Secale cereale*).

Abb. 23. Querspiralstruktur in Tracheiden der Hopfenranken (*Humulus lupulus*).

betragen (Abb. 19). Derartige Abwicklungen konnten von Schramek¹¹⁾ sehr schön bei der Xanthogenatauflösung von Fichtentracheiden beobachtet werden.

Als Struktur des mittleren Teils der Sekundärwand ergibt sich hieraus das in Abb. 20 wiedergegebene Bauschema, nämlich eine breite, flachgängige Spirale, deren Windungssinn und Dicke von der Innenspirale bestimmt wird.

Um die Verbreitung des Vorkommens dieser Querspiralstruktur festzustellen, wurden Tracheiden aus Vertretern der verschiedensten Pflanzenfamilien, sowie auch andere Zellelemente der Phosphorsäurequellung unterworfen.

Sämtliche Tracheiden aller untersuchten Pflanzen wiesen Querspiralen im Mittelteil der Sekundärschicht auf.

Außer den bereits ausführlicher behandelten Buchen- und Fichten-

¹¹⁾ W. Schramek, Mitteilung des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie in Dresden Bd. III, Heft 3, S. 5 (Dezember 1941).

tracheiden sei hier die Querspiralquellung von Tracheiden des Kartoffelkrautes, des Strohzellstoffs und des Hopfens wiedergegeben (Abb. 21 bis 23).

Auch Bastfasern und gewisse Samenhaare mit Spiraltextrur zeigen Querspiralstruktur, wenn auch gewöhnlich weniger deutlich. Dies kann

Querspiralstrukturen in Bastfasern.

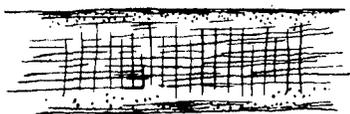


Abb. 24. Querspiralstruktur in Bastfasern der Maulbeere (*Morus alba*). $v = 900 \times$.

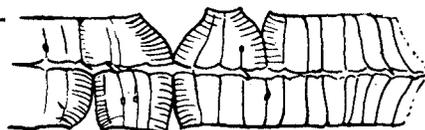


Abb. 25. Querspiralstruktur in Bastfasern des Schilfrohes (*Phragmites comunis*). $v = 900 \times$.

Querspiralstrukturen in Samenhaaren.

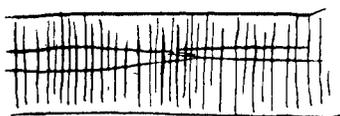


Abb. 26. Querspiralstruktur in Samenhaaren (Linters) von Baumwolle (*Gossypium hirsutum*). $v = 900 \times$.

zum Teil auf die gegen Quellung widerstandsfähigere, nicht durch Aufschlußverfahren abgebaute Cellulose, teils auch auf eine tatsächlich geringere Ausbildung der Spiraltextrur zurückgeführt werden (Abb. 24—26).

Die Querspiralstruktur konnte auch mit anderen Quellungsmitteln sichtbar gemacht werden, z. B. mit stark verdünnter Kupferoxydammoniaklösung oder an Cellulosederivaten (z. B. Natriumglykolat mit Wasser, Xanthat mit verdünnter Natronlauge bzw. Nitrocellulose mit organischen Lösungsmittelgemischen), doch gelingt es in diesen Fällen weniger leicht als mit Phosphorsäure, die Quellung im gewünschten Stadium festzuhalten.

Zusammenfassung.

Die Beobachtung der in Zellstofffasern bei starker Quellung auftretenden Spaltbildungen führte zur Auffindung charakteristischer morphologischer Unterschiede zwischen saurer und alkalisch aufgeschlossenem Zellstoff.

Beim alkalischen Aufschluß wird der morphologische Bau der Tracheiden kaum angegriffen: Die innere Hauptschicht der sekundären Verdickungswand erscheint bei stärkerer Quellung als scheinbar homogenes Gel, das den schwerlöslichen Mantel der Sekundärschicht unter spiralförmiger Aufschlitzung entlang seiner in voller Stärke erhaltenen Spiraltextrur auftreibt.

Die Einwirkung saurer Aufschlußmittel oder die saure Nachbehandlung des fertigen Materials gibt sich durch die Ausbildung von Quer- und Längsspalten beim Quellen zu erkennen, die mit dem Grad der Hydrolyse zunehmen. In gleichem Maße verschwindet die Spiralstruktur des äußeren Mantels, der schließlich strukturlos erscheinend.

Die Ausbildung der Querspalten erfolgt bevorzugt beim Quellen in Natronlauge, während das Längsspaltensystem besonders in Kupferoxydammoniak und 75%-iger Phosphorsäure auftritt.

Beide Spaltsysteme können auch zugleich auftreten und stehen dadurch miteinander im Zusammenhang, daß sie beide auf einer Lockerung der netzartigen Struktur (vgl. 2. Teil) des umfangreichen Mittelteils der Verdickungsschicht beruhen, die indessen ohne wesentliche Schädigung der Cellulosesubstanz erfolgt.

Die Ergebnisse erklären auf einfache Weise die in der Technik oft beobachteten Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen, wie auch die vorteilhafte Einwirkung der Vorhydrolyse auf Sulfatzellstoffe, die zum chemischen Einsatz bestimmt sind.

Zur Erzielung von Zellstoffen mit hoher mechanischer Festigkeit (Kraftzellstoffe für den Papiersektor) erscheint das den morphologischen Aufbau schonende Sulfatverfahren besonders geeignet. Dagegen ist das bessere Durchreagieren, die geringere Quellung und die leichtere Lösbarkeit der Sulfitzellstoffe ebenso wie ihr geringerer Gehalt an leicht hydrolysierbaren höherpolymeren Cellulosebegleitstoffen durch die Art der Einwirkung der Aufschlußmittel auf die Faserstruktur leicht erklärlich.

Diese sehr einschneidenden Unterschiede zwischen den Sulfat- und Sulfitzellstoffen verwischen sich bei den vorhydrolysierten, also sauer vorbehandelten Sulfatzellstoffen je nach dem Grad der sauren Einwirkung immer mehr, so daß die in neuerer Zeit beobachtete besondere Eignung dieser Zellstoffe für die chemische Weiterverarbeitung verständlich wird.

Ebenso kann die mikroskopische Verfolgung des Abbaues der Spiralstruktur des äußeren Mantels der Verdickungsschicht Aufschluß darüber geben, ob eine klare Derivatlösung zu erwarten ist (z. B. Nitro- oder Acetylcellulose), da diese Schicht aus unlösliche Derivate liefernden Nichtcellulosestoffen (vermutlich Pentosanen) besteht.

Weiterhin führte die Erkenntnis des spiraligen Verlaufs der Querspalten zur Auffindung eines neuen Strukturelementes gewisser Zellwände. Es sind dies mehrere gleichlaufende breite Spiralgänge von flacher Steigung, die die Windungen der leicht sichtbaren Spirale der innersten Schicht durch die ganze Mittelschicht der Sekundärwand fortsetzen (Abb. 20).

Dieses Strukturelement kann durch Quellung mit konz. Phosphorsäure leicht nachgewiesen werden. Es ist eine charakteristische Eigentümlichkeit aller Zellen mit längsorientierter anisotroper Struktur und findet sich in sämtlichen Tracheiden, Bastfasern und gewissen Pflanzenhaaren.

Die Rückschlüsse auf die Feinstruktur der nativen Cellulosefasern, die sich aus der Kombination dieses Bauelementes mit den bisher Bekannten ergeben, sollen in einer weiteren Arbeit geschildert werden.

Schwarza/Saale, den 7. September 1943.