

Beitrag zur Kenntnis der Micellform von Hydratecellulose.

Von
E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der
Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Wie *Kast*¹ betonte, ist nicht nur die Güte der Orientierung der Kristallite in Cellulosespinnfasern von praktischer Bedeutung, sondern auch die Form der Micelle und die kristalline Menge. Während sich eine Reihe theoretischer und experimenteller Arbeiten mit der Orientierung der Micellen in Abhängigkeit von der Deformation befassen und ebenso ausgedehnte Versuche in letzter Zeit unternommen wurden, zu einer sicheren Bestimmung der kristallinen Menge zu kommen, wurde der Micellform bisher geringere Aufmerksamkeit geschenkt.

Im folgenden soll, nach einer kurzen Betrachtung der diesbezüglichen röntgenoptischen Untersuchungsmöglichkeiten — vornehmlich an Viskose-Regeneratfäden —, die Frage, wie sich die Micellform in Abhängigkeit von der Cellulosekonzentration und der Koagulationsgeschwindigkeit ändert, untersucht werden.

Die Micellform und Wege zu ihrer Bestimmung.

a) *Die Form der Micelle.* *Burgeni* und *Kratky*² zeigten durch ihre Versuche, durch Walzen zu höheren Orientierungen zu gelangen, daß die Micellform im allgemeinen der Form dünner, langgestreckter Blättchen entspricht³. Einen schematischen Schnitt durch einen Kristall-

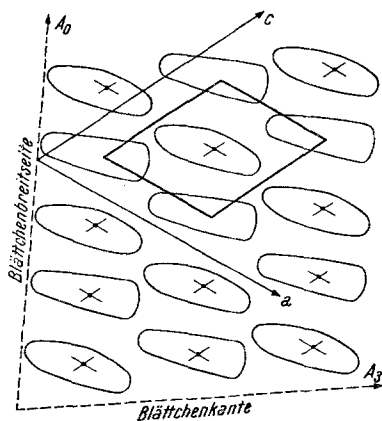
¹ *W. Kast*, *Melliand Textilber.* **31**, 83 (1950).

² *A. Burgeni* und *O. Kratky*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **4**, 401 (1929). — Vgl. auch *O. Kratky* und *H. Mark*, *ibid.* **36**, 129 (1937). — *H. Mark* und *G. v. Susich*, *ibid.* **4**, 431 (1929).

³ Vgl. auch *B. Baule*, *O. Kratky* und *R. Treer*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **50**, 255 (1941).

bereich eines Hydratcellulosefadens senkrecht zur Faserachse (b -Achse) zeigt Abb. 1a. Die Dimensionen und Winkel sind einer kürzlich erschienenen kurzen Mitteilung⁴ entnommen.

Bei dieser Gelegenheit sei berichtend bemerkt, daß in zitierten Arbeit die Aufnahme der getrockneten Präparate in normaler Atmosphäre (mit allerdings kleiner relativer Feuchtigkeit) vorgenommen wurde, so wie



1 a

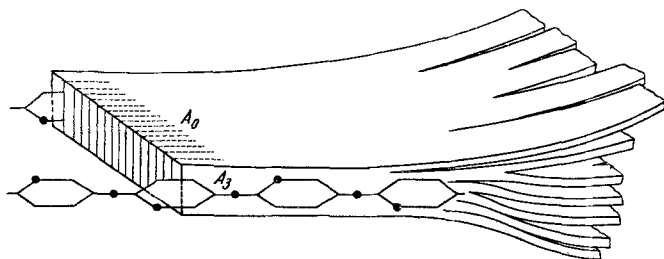


Abb. 1. Modell des kristallinen Bereiches von Hydratcellulose.

- 1 a. Querschnitt durch eine Micelle senkrecht zur b -Achse (Faserachse), (Achsen, Elementarkörper und Spuren der Micelle angedeutet).
1 b. Habitus einer Micelle nach P. H. Hermans (Lage der Celluloseketten schematisch angedeutet).

üblicherweise gewöhnliche Faseraufnahmen hergestellt werden. Durch geringe Wasseraufnahme (aus Vergleich mit den Angaben von Hermans und Weidinger⁵ an mercerisierter Ramie etwa 2%) dürfte zweifellos der damals beobachtete Wert des Netzebenenabstandes D_{A_0} noch eine geringe Aufweitung aufweisen, so daß der Abstand nach Hermans für mercerisierte Ramie von 7,30 bis 7,37 Å auch für den Fall absolut trockener Kunstfasern wahrscheinlicher ist als der zu 7,47 Å angegebene^{5a}. Allerdings

⁴ E. Treiber, Mh. Chem. 80, 735 (1949).

⁵ P. H. Hermans und A. Weidinger, J. Colloid Sci. 1, 185 (1946).

^{5a} Vgl. H. Kiessig, Z. Elektrochem. 54, 320 (1950); ferner Ch. Legrand, C. r. Acad. Sci. Paris 226, 1983 (1948).

dürfte der Fall bei den Spinnfasern noch komplizierter liegen, da angeblich die „Aufweitung“ außer von der Feuchtigkeit noch von der Vorgeschichte der Fasern abhängen soll.

Für Fäden an normaler, relativ trockener Luft wird somit durch teilweise Überlagerung des Gitters des Cellulosehydrates I [wahrscheinlich $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$] eine geringe Aufweitung in D_{A_0} beobachtet. Bei der üblichen Konditionierung über einer gesättigten Ammonnitratlösung liegt bereits reines Hydrat I vor ($D_{A_0} = 7,73 \text{ \AA}$) (vgl. auch die hiervon abweichende Auffassung von *H. Kiessig*^{6 a}).

Zum Verständnis der so erschlossenen Micellform trägt wesentlich die Betrachtung der Kräfte bei, die beim Zusammentreten der Kettenmoleküle zu gittermäßig geordneten Bereichen in Aktion treten.

b) Gitterkräfte. Über die wirkenden Kräfte zwischen den durchgehenden Ketten in der Ebene der Glukoseringe und senkrecht dazu — die letzten Endes das Wachstum der Kristallitblättchen nach Breite und Dicke bestimmen — ist nun allerdings relativ wenig bekannt.

In Anlehnung an *Pacsu*⁶ und andere werden die Glukoseringe benachbarter A_0 -Ebenen vornehmlich (seitlich) durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten, die bekanntlich eine starke zwischenmolekulare Bindung darstellen. Nachdem aber die A_0 -Ebene gleichzeitig als Spaltebene auftritt (vgl. Abb. 1b), müssen die zwischenmolekularen Kräfte innerhalb der A_0 -Ebene — trivial gesprochen die Anziehungskräfte zwischen den Ringebenen, die wohl von der Art der Dispersionskräfte⁷ sein dürften — stärker sein. Aus diesem Grunde sowie aus der Möglichkeit heraus, daß der seitliche Abstand der Ketten bei der Koagulation größeren Störungen unterliegt (die beim Überschreiten gewisser Abstände kein „Einschnappen“ der Wasserstoffbrücken ermöglichen), dürfte sich das größere Wachstum senkrecht zur Ebene der Glukoseringe erklären. (Bei der nativen Cellulose liegen nach *Pacsu* die Verhältnisse umgekehrt; hier liegen die Ringe parallel zur Blättchenbreite, die allerdings in ihrer Dimension die Blättchendicke nur wenig übertrifft.) Wie empfindlich Wasserstoffbindungen z. B. auf Kettenabstände und pH-Änderungen ansprechen, zeigen Dehnungsversuche an Eiweißfilmen⁸. Eine ähnliche Empfindlichkeit gegenüber Hydratisierung und Alkalisierung der Cellulose

⁶ *E. Pacsu*, J. Polymer Sci. 2, 565 (1947);¹ ferner Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe 5, 128 (1948).

⁷ Vgl. *G. Briegleb*, in Zwischenmolekulare Kräfte von *H. Friedrich-Freksa*, *B. Rajewsky* und *M. Schön*. Karlsruhe. 1949.

⁸ Vgl. z. B. *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Makromol. Chem. 4, 91 (1949). — Siehe ferner: *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, J. Polymer Sci. 5, 145 (1950).

^{8a} Vgl. auch *J. W. Ellis* und *J. Bath*, J. Amer. chem. Soc. 62, 2859 (1940); *W. N. Nikitin*, J. physik. Chem. Leningrad 23, 775 (1949).

scheint daher nicht ausgeschlossen^{8a}. (Diese Interpretation deckt sich auch im wesentlichen mit den Ausführungen von *Kast*¹.)

c) *Die röntgenoptischen Möglichkeiten einer Micellformbestimmung.* Die Art der Deformationsmechanik von Hydratcellulosefäden verifiziert nun nicht nur neuerlich unsere Vorstellung von der Blättchengestalt der kristallinen Bereiche³, sondern gibt zugleich den ersten Anhalt über Gestaltsunterschiede derselben bei den einzelnen Kunstfasern. Denn je mehr sich die Micellgestalt der Stäbchenform nähert, um so geringer müßten die Orientierungsunterschiede hinsichtlich der paratropen Interferenz A_0 und der Interferenz A_3 , A_4 sein, die ein *indirektes* Maß für die Achsenorientierung darstellt. (Ein besserer, wenngleich experimentell schwierigerer handhabbarer Parameter wäre die diatrophe Ebene II_0 , [vgl. Note 9].)

So scheint aus Angaben von *Kast*⁹, der an einer Reihe von Kupferseiden das Fehlen einer bevorzugten Blättchenorientierung beobachtet, hervorzugehen, daß die Micellform in diesen Fällen möglicherweise eine mehr stäbchenförmige ist. Natürlich ist die Verschiedenheit in der Orientierung nicht eine alleinige Folge der Micellgestalt; genau so wesentlich ist eine Behinderung in der Orientierung durch Blockierungen (z. B. durch Quervernähtungen) sowie das Ausmaß der Deformation selbst und der Zustand, in dem dieselbe erfolgt. (Z. B. Orientierung des Xanthogenat- und Blaufadens; im letzteren Falle z. B., wo derartige Effekte auch beobachtet wurden, wäre denkbar, daß unter dem Einfluß des Quellwassers und des komplex gebundenen Kupfers das Blättchen in der Dicke derart zunimmt, daß eine mehr oder minder quadratische Querschnittsform resultiert^{9a}.)

Es scheint auf Grund noch nicht veröffentlichter Modellversuche nicht ausgeschlossen, daß z. B. bei „*Hermans-Fäden*“ (aus Viskose in Ammonsulfat gesponnen) unter sehr hoher Verstreckung die Orientierung der Ebenen A_3 , A_4 die Blättchenorientierung einholt, wie dies theoretisch bei völliger Streckung zu erwarten ist (so, daß beide Orientierungen relativ gleich gut werden). Die von *Kast*⁹ mitgeteilte Beobachtung, daß die Achsenorientierung mit wachsender Verstreckung gegenüber A_0 in zunehmendem Maße zurückbleibt, dürfte wohl nur für mittlere Dehnungswerte Gültigkeit besitzen. Möglicherweise beruht der ähnliche Befund von *Hermans* an *Sedura*⁹ (die angeblich aus junger, schnell koagulierter Viskose hergestellt wird¹⁰), nämlich die größere Orientierungsgeschwindigkeit von A_3 , A_4 auf dieser Tatsache.

Daß der Orientierungsmechanismus keineswegs eindeutige Aussagen hinsichtlich besserer oder schlechterer Blättchenausbildung liefern muß,

⁹ *W. Kast* und *A. Prietzschk*, Kolloid-Z. **114**, 23 (1949).

^{9a} Vgl. auch *O. Kratky*, Kolloid-Z. **117** (1950, im Druck), ferner *O. Kratky*, *G. Porod* und *E. Treiber*, Kolloid-Z. (im Druck).

¹⁰ Vgl. *W. Schramek*, Melliand Textilber. **28**, 383 (1947).

beweisen auch eigene Orientierungsversuche an F-Fäden¹¹, gesponnen aus einer 0,98%igen Viskose, bei denen sich A_3 , A_4 etwas rascher orientiert als A_0 . Durch Walzen nehmen diese Präparate jedoch sehr leicht eine höhere Orientierung an, womit eine Blättchengestalt bewiesen erscheint.

Weitere Rückschlüsse auf die Micellform können nach *Hengstenberg* und *Mark*¹² aus der Schärfe der Interferenzen (Halbwerts- oder Linienbreiten) gezogen werden, nachdem *Laue* und *Scherrer* zeigen konnten, daß die Schärfe einer Interferenz in einem quantitativen Zusammenhang mit der Dimension der Kristallite in Richtung normal zur reflexerzeugenden Netzebene steht. Je schärfer die Linie, um so größer die betreffende Dimension; breite Interferenzen zeigen daher das Vorhandensein einer nur geringen Anzahl reflektierender Netzebenen an. Besonders in der Weiterentwicklung durch *Brill*¹³ ist es so möglich, mittlere, reziproke (!) Teilchengrößen zu ermitteln.

Leider läßt sich sehr wenig aussagen aus der Relativintensität der einzelnen Reflexe zueinander, da für die Intensität nicht nur die Häufigkeit und Zahl der reflektierenden Netzebenen maßgebend ist, sondern zusätzlich der Strukturfaktor, *Lorentz*-Faktor, die Reflexionsbedingung auf der Lagenkugel usw. Einen gewissen Ausweg bietet hier der Vergleich der Quotienten der Intensitäts-, „Flächen“ (integrierte Intensität) der einzelnen Reflexe [an unorientierten Präparaten oder „fiber pellets“ (*Hermans*)] mit den theoretischen Werten, wie sie z. B. von *Andress*¹⁴ berechnet wurden $[(10\bar{1} + 002 + 021 + 020) : (101) \sim 6,3_5 - 6,5]$ und in denen die vorerwähnten Faktoren berücksichtigt sind. Abweichungen nach oben bzw. unten von den theoretischen Werten können dann als schlechtere gittermäßige Ausbildung der einen bzw. anderen Reflexionsebene gedeutet werden. Nach diesem Prinzip hat z. B. *Hermans*¹⁵ an einem größeren Material Untersuchungen angestellt.

Ganz allgemein kann somit die Linienschwächung wie auch Verbreiterung auch auf Gitterstörungen zurückgeführt werden. Insbesondere wirken sich langsame Schwankungen der Gitterkonstanten in großen Bereichen, wie auch kurze und periodische Schwankungen in einer Verbreiterung bzw. Verschmierung der Interferenz aus, die proportional

¹¹ Im Sinne der *Hermans*schen Bezeichnungsweise hochgequollene Hydratcellulosefäden, so wie sie direkt nach der Regeneration aus dem Xanthatzustand (X-Fäden) erhalten werden. (Vgl. *P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas* und *A. Weidinger*, *J. Polymer Sci.* **3**, 1 [1948]).

¹² *J. Hengstenberg* und *H. Mark*, *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* **69**, 271 (1928).

¹³ *R. Brill*, *Kolloid-Z.* **69**, 301 (1934); vgl. ferner *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.* **68**, 387 (1928); **75**, 217 (1930); **78**, 275 (1934). — *R. Brill* und *H. Pelzer*, *ibid.* **72**, 398 (1929); **74**, 147 (1930).

¹⁴ *K. R. Andress*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **4**, 190 (1929).

¹⁵ *P. H. Hermans*, *J. Polymer Sci.* **4**, 145 (1949).

mit $\text{tg } \vartheta$ im Gegensatz zum Teilehengrößeneffekt (proportional $\cos \vartheta$) geht¹⁶. Kurze, unregelmäßige Schwankungen wirken sich besonders intensitätsvermindernd aus.

Auffallende Intensitätsunterschiede an einzelnen Reflexen, wie sie hier z. B. bei A_3 , A_4 an Koagulaten von *Schweizerschen* Celluloselösungen beobachtet wurden, können jedoch allein auf diese Weise noch nicht befriedigend erklärt werden^{16 a}. Die Effekte sind daher im folgenden nur phänomenologisch festgehalten, wobei eine befriedigende Deutung fehlt. Möglicherweise bedingt hier eine größere Verdrehung der Glucoseringebene den Effekt^{5 a, 9 a}.

Neben den rein kristallographischen Untersuchungen scheint sich in neuerer Zeit durch die Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuung ein aussichtsreicher Weg zur Bestimmung von Micellgröße und -gestalt zu entwickeln. Allerdings sind sichere Aussagen über die Micellgestalt nur bei gut orientierten Präparaten möglich. Ausgedehnte Untersuchungen von *A. N. Heyn*¹⁷ haben interessante Ergebnisse hinsichtlich Micellgröße, Gestalt und Orientierung in verschiedenen nativen Fasern ergeben. Für Kunstfasern steht ein derartig umfangreiches experimentelles Material noch aus¹⁸.

Präparate.

Zur Aufnahme gelangten isotrope Modellfäden, nach *Hermans*¹⁹ dargestellt, aus verschiedenen konzentrierten Viskosen durch Koagulation in Ammonsulfat. Analog wurden Fäden aus Cellulose, gelöst in Kupferoxydammoniak und gesponnen in 10%iger NaOH (mit 1% Weinsäure) bei 40° C, sowie aus Zinkchloridcelluloselösungen, gesponnen in zirka 80%igem Alkohol, untersucht. Die mit „Koagulat“ bezeichneten Proben stellen freiwillige Synäreseprodukte dar, wie sie bei Alterung der Lösungen durch Stehen an der Luft erhalten wurden. Die mit „Präzipitat“ bezeichnete Probe wurde aus einer 1:40 verd. Viskose beim Fällen mit 0,5 n Schwefelsäure in der Kälte erhalten. Das Entschwefeln, Regenerieren und Ionenfreiwaschen geschah auf einer Zentrifuge; das ausgebreitete Zentrifugensediment wurde langsam im Exsikkator getrocknet und der sich bildende dicke „Film“ durchstrahlt. Die Cellulosepulver wurden in Anlehnung an *Treitel*²⁰ durch Zerstoßen in flüssiger Luft hergestellt. Die wichtigsten technischen Daten der Viskose- und Kupferregeneratfäden bringt Tabelle 1.

¹⁶ *R. Fricke*, Z. angew. Chem. **53**, 332 (1940); vgl. *F. Rogowski*, Naturwiss. **28**, 663 (1940).

^{16 a} Anmerkung bei der Korrektur: Einer brieflichen Mitteilung von *W. Kast* und *P. H. Hermans* zufolge — wofür ich an dieser Stelle verbindlichst danke — wurde ein ähnlicher Effekt auch an schwach gedehntem Viskose-Glanzstoff beobachtet (siehe auch Anm. 9) sowie an Fortisan und einigen im Zweibadverfahren hochverstreckten Viskoseseiden.

¹⁷ *A. N. J. Heyn*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3138 (1948); Text. Res. J. **19**, 163 (1949).

¹⁸ *O. Kratky*, *A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942). — *O. Kratky*, Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942).

¹⁹ *P. H. Hermans* und *A. J. de Leeuw*, Kolloid-Z. **81**, 321 (1937). — *P. H. Hermans*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **42**, 798 (1938).

²⁰ *O. Treitel*, J. Colloid Sci. **2**, 237 (1947).

Tabelle 1.

Gelöst als	Ausgangszellstoff	Cellulose- gehalt der Lösung in %	DP- Wert	Quellungs- grad im F- Zustand, $v = 0$	Bemerkung
Viskose	Ehinger Buchen- zellstoff	13,8	206	4,8	} Alkaliver- hältnis: 0,80 bis 0,85
	(α -Cellulose 89,3%)	8,0	320	6,3	
	Kupferviskosität	6,3	—	7,9	
	260, DP-Wert 950)	6,0 ²¹	—	8,0	
	Baumwolle	1,9	561	13,7	
		0,98	1000	18,6	—
Kupfer- komplex	Ehinger Buchen- zellstoff	~ 6	266	9,2	—

Die Kamera war eine normale Faserkamera; aufgenommen wurde mit ungefilterter Kupferstrahlung. Die Auswertung erfolgte automatisch mit einem lichtelektrischen Photometer von *Kipp* und *Zonen*. Die Umzeichnung der Photogramme auf Röntgenintensitäten erfolgte mittels eines von *H. Janeschitz* am hiesigen Institut konstruierten automatischen Umzeichengerätes²².

Experimentelle Ergebnisse und ihre Diskussion.

Die Fäden aus 1,9- bis 13,8%igen Viskosen (einschließlich einer Viskose, die aus einer 1 : 20 verd. Standardviskose durch Ankonzentrieren im Hochvak. bei 25° C — stabilisiert durch einen geringen Überschuß an CS₂ — hergestellt wurde) gesponnen, zeigen untereinander verglichen nur geringe Unterschiede hinsichtlich Intensitätsverhältnis und noch schwächere hinsichtlich der Halbwertsbreiten. Es scheint somit der Schluß berechtigt, daß die Variation der Viskosekonzentration die Micellgröße nur unmerklich beeinflußt, während die gittermäßige Ordnung in bezug auf die Netzebene A₀ um so besser wird, je höher die Cellulosekonzentration in der Spinnlösung ist.

Noch deutlicher wird der Effekt bei den Präparaten aus der 0,98%igen Viskose. Man beobachtet hier ein großes Intensitätsverhältnis, also eine deutliche Verschlechterung der Ordnung hinsichtlich der Netzebene A₀. Auch die (geringfügige) Linienverbreiterung (die allerdings durch den starken Kleinwinkelstreuungseffekt nicht einwandfrei beurteilt werden kann) und die Intensitätsminderung weist ebenfalls auf schlechter ausgebildete und gittergestörte Micellen hin.

Der Effekt darf schließlich modellmäßig wohl so interpretiert werden, daß eine starke Aufblätterung der Micellen in der Spaltrichtung (vgl. Abb. 1 b) vorliegt. Diese Modellvorstellung wird durch die Beobachtung

²¹ Verdünnte und wieder ankonzentrierte Viskose!

²² Eine ausführliche Beschreibung wird an anderer Stelle gegeben.

einer starken Kleinwinkelstreuung gestützt (siehe Abb. 2, Kurve a). Solche Aufblätterung — wie sie für die Cellulosemicelle von *Hermans* angenommen wurde und die vorliegenden Effekte befriedigend erklärt — wird auch an Eiweißstoffen als Übergang von der dreidimensionalen Micelle zum quasi eindimensionalen Fadenmolekül des amorphen Zwischenbereiches von *Novotny* und *Zahn*²³ angenommen.

Im übrigen haben wir es hier mit einer besonders lockeren Netzstruktur zu tun, was beispielsweise im abweichenden Orientierungs-

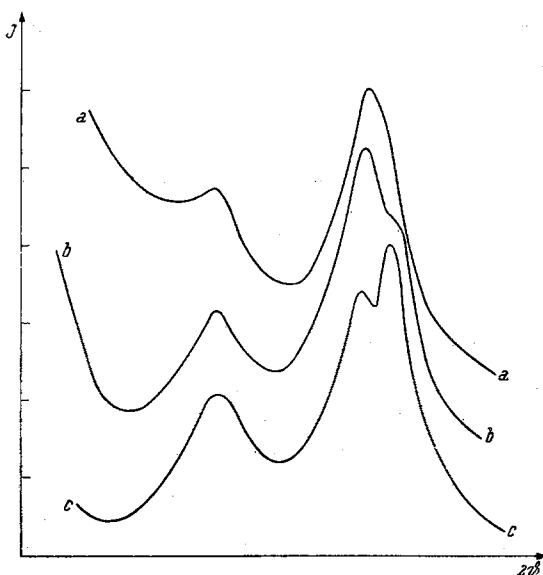


Abb. 2. Äquatoriale Fotometerkurven von Faserdiagrammen unorientierter Hydratcellulose: a) Gesponnen aus 0,98%iger Viskose, b) desgleichen aus Standardviskose, c) Koagulat aus Kupferoxydammoniaklösung.

verhalten (A_3, A_4 etwas deutlicher als A_0) beim Dehnen und im Quellungsgrad zum Ausdruck kommt. Untersucht man nämlich die Quellungsgrade in Abhängigkeit von der Spinnkonzentration (Abb. 3) mit dem Dehnungsgrad v als Parameter, so findet man bei Fäden, gesponnen aus Viskosen mit niederer Cellulosekonzentration als etwa 1,5% ein Überschneiden der Quellungskurven. Das heißt, daß solche Fäden zunächst beim Dehnen einen höheren Quellungsgrad annehmen.

Einen deutlichen Effekt in Richtung auf eine verbesserte Micellausbildung zeigt ein Viskosekoagulat hochpolymerer Cellulose (Viskose mit 4% Cellulose, DP \sim 1100).

Das „Präzipitat“ zeigt eine gut ausgebildete, relativ scharfe Inter-

²³ H. Novotny und H. Zahn, Z. physik. Chem., Abt. B 51, 265 (1942); Z. physik. Chem. 192, 333 (1943).

ferenz A_3 , A_4 , die gegenüber A_0 ein großes Intensitätsverhältnis ergibt. Wird das Präzipitat oder ein unorientierter Cellulosefaden in flüssiger Luft zu einem Pulver zerstoßen und nach der völligen Trocknung über

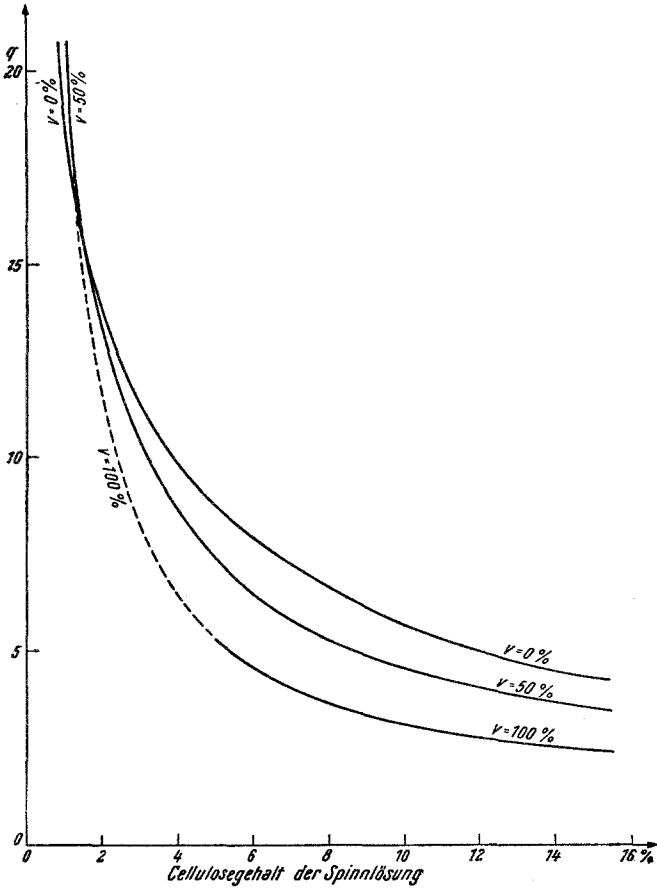


Abb. 3. Quellungsgrad q in Abhängigkeit vom Cellulosegehalt der versponnenen Viskose bei den Dehnungsgraden 0,50 und 100% (-----extrapoliert).

P_2O_5 in einer Achatschale weiter zerrieben, so werden stark amorphe Pulver erhalten von der Art, wie sie z. B. von Heß und Mitarbeitern bzw. von Hermans näher beschrieben wurden²⁴. Hier geht, wie zu erwarten, die Abnahme der einzelnen Intensitäten mit einer deutlichen Linienverbreiterung und Untergrundschwärzung Hand in Hand.

²⁴ P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. New York. 1949.

Einen auffallenden Effekt zeigte — wie bereits erwähnt — ein Koagulat aus einer Kupferoxydammoniaklösung ($DP = 209$). Es zeigt starke, relativ scharfe Linien, wobei der Reflex A_4 intensiver ist als A_3 (siehe Abb. 2, Kurve c)^{16a}. Beim Vergleich mit den von Heß²⁵ veröffentlichten Diagrammen von Cellulose III kann kein Anhaltspunkt gewonnen werden, daß es sich hier um eine andere Modifikation handelt.

Die „Kupferregeneratffäden“ hingegen zeigen gleiche Diagramme wie Fäden aus Viskose. Die Halbwertsbreiten sind praktisch identisch, das Intensitätsverhältnis ist relativ klein (den gleichen Effekt findet auch Hermans an einer Bemberg-Kupferseide¹⁵), was auf eine gute Micellausbildung schließen läßt. Für eine wesentliche Zunahme in der Dicke der Blättchen (mehr Stäbchenform) konnte kein Beweis erbracht werden.

Die Fäden aus der Zinkchloridlösung zeigen normale, jedoch etwas diffusere Diagramme, so daß eine größere Gitterstörung vorausgesetzt werden darf.

Zusammenfassung.

Micellform und Größe scheinen, soweit derartige mehr qualitativ durchgeführte Vergleiche schlüssig sind, innerhalb des Gebietes der normalen technischen Spinnkonzentration durch Konzentrationsänderungen der Spinnlösungen an Cellulose praktisch nicht beeinflußt zu werden. Erst bei stark abweichenden Konzentrationen von dem Standardwert zeigen sich Beeinflussungen in der Art, daß bei abnehmender Konzentration die Ausbildung der Micellen eine schlechtere wird und insbesondere die Aufblätterung von A_0 zunimmt und umgekehrt. Größere Effekte scheinen verschiedene Fällungsbedingungen zu verursachen. Bei der freiwilligen Koagulation als einen solchen willkürlichen Extremfall werden sehr gut ausgebildete, wenig gittergestörte Micellen, die ein dichtes Netz bilden, erhalten.

Am Koagulat aus Kupferoxydammoniaklösung wird eine beträchtliche Intensitätszunahme des Reflexes A_4 gegenüber A_3 beobachtet. Normale Kupferfäden, in Natronlauge gesponnen, zeigen relativ gute Micellausbildung; Fäden, aus Zinkchloridlösungen gefällt, hingegen eine etwas schlechtere, verglichen mit normalen Hermans-Fäden aus Viskose hergestellt. —

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. Dr. O. Kratky für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle und anregende Diskussionen. Weiter fühle ich mich für freundliche Hinweise Herrn Dr. G. Porod verpflichtet. Besonderer Dank gebührt der Zellwolle Lenzing A. G. sowie der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, durch deren Unterstützung die experimentellen Arbeiten ermöglicht wurden.

²⁵ K. Heß und J. Gundermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1788 (1937).