



Versuch einer quantitativen Analyse der Doppelbrechungserscheinungen an orientierter Hydratzellulose

<https://hdl.handle.net/1874/344211>

Versuch
einer quantitativen Analyse der
Doppelbrechungserscheinungen
an orientierter Hydratzellulose



Diss. Utrecht, 1939

Versuch einer quantitativen Analyse
der Doppelbrechungserscheinungen
an orientierter Hydratzellulose

*

Proefschrift

ter verkrijging van den graad van Doctor
in de Wis- en Natuurkunde aan de
Rijks-Universiteit te Utrecht, op gezag van
den Rector Magnificus Dr. F. H. QUIX,
hoogleraar in de Faculteit der Genees-
kunde, volgens besluit van den Senaat der
Universiteit te verdedigen tegen de be-
denkingen der Faculteit der Wis- en
Natuurkunde op Maandag 9 October 1939
des namiddags te 4 uur

door

Paul Platzek

geboren te Bratislava

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2492 918 8

Meinen Eltern
in Liebe
zugeeignet.

Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, ik voldoe aan een oprecht gevoelde behoefte, wanneer ik U ook op deze plaats ten zeerste dank zeg voor de welwillendheid en tegemoetkoming, die ik van Uw zijde mocht ondervinden, zoomede voor Uw voortdurende belangstelling in dit onderzoek. Hierdoor werd het mij, als vreemdeling, eerst mogelijk gemaakt, om een interessante studieperiode in het mooie Nederland door te brengen.

U, Zeergeleerde Hermans, geldt mijn bijzondere dank voor de vriendschappelijke en in den waarsten zin des woords hulpvaardige wijze, waarop gij mij van den aanvang af met raad en daad hebt ter zijde gestaan. Wees er van verzekerd, dat de tijd, waarin ik dit onderzoek onder Uw leiding heb mogen uitvoeren, voor mij een onvergetelijke herinnering zal blijven.

Het zij mij veroorloofd om ook de Directie van de N.V. Hollandsche Kunstzijde Industrie mijn welgemeenden dank te zeggen voor de gastvrijheid, die zij mij voor de uitvoering van dit onderzoek heeft verleend en die getuigt van een ruime blik ten aanzien van het algemeene belang van zuiver wetenschappelijk onderzoek.

Auch meinen früheren Lehrern, den Herren Prof. Mark und Doz. Kratky, sei an dieser Stelle mein herzlichster Dank für die viele Mühe und kollegiale Art und Weise ausgedrückt, mit der sie sich der schwierigen Aufgabe gewidmet haben, den Neuling in höhere bis ganz hochpolymere Sphären der Wissenschaft einzuführen.

Einführung.

A. *Bisberige Ergebnisse der Arbeiten über Feinbau und Deformationsmechanismus.*

Ein erfolgversprechender Weg, um Aufschlüsse über den Feinbau von Zellulosegelelen zu gewinnen, besteht darin, sie zu deformieren und die dabei auftretenden Effekte zu beobachten. Als experimentelle Untersuchungsmethoden kommen hierbei in Frage:

- a) Untersuchung mit Röntgenstrahlen
- b) Doppelbrechungsmessung
- c) Verfolgung der Quellungsanisotropie
- d) Aufnahme von Kraft-Dehnungs-Diagrammen
- e) Bestimmung des Dichroismus gefärbter Objekte.

Man ist berechtigt, gewisse Vorstellungen vom Aufbau eines Zellulosegels bereits als gesichert zu betrachten und es soll zunächst versucht werden, eine ganz kurze Zusammenfassung solcher Begriffe zu geben, um auf dieser Grundlage weiter bauen zu können.

Schon C. v. Nägeli¹⁾ schloss aus Erscheinungen der Quellung und Doppelbrechung auf das Vorhandensein submikroskopischer Kristallite im Gel, die auch während der Deformation ihre Gestalt im ganzen und grossen beibehalten und lediglich ihre Lage verändern. Diese Auffassung wurde später durch die grundlegenden Untersuchungen Ambronn's²⁾ über Doppelbrechung und Dichroismus natürlicher Fasern erhärtet. Den endgültigen Beweis für ihre Richtigkeit erbrachten schliesslich die röntgenographischen Arbeiten von Scherrer³⁾, sowie von Herzog und Jancke⁴⁾, aus denen mit Sicherheit hervorging, dass in den natürlichen Fasern gerichtete Zellulosekristallite enthalten sind. Diese submikroskopischen Teilchen, von Nägeli mit dem Namen *Micelle* bezeichnet, haben längliche Gestalt und nach den heutigen

¹⁾ C. v. Nägeli, *Die Stärkekörner*, Zürich 1858; v. Nägeli und Schwendener, *Das Mikroskop*, 2. Auflage. Leipzig 1877.

²⁾ H. Ambronn und A. Frey, *Das Polarisationsmikroskop*, 1926; Ambronn, *Gött. Nachr. d. math. physik. Kl.* 1919, 299; *Wied. Ann.* **34**, 340 (1888); *Bot.* **6**, 226 (1888); **7**, 103 (1889).

³⁾ publiziert in Zsigmondy, *Lehrbuch d. Kolloidchemie*, 3. Auflage, 1920.

⁴⁾ R.O. Herzog und W. Jancke, *Ztschr. f. Physik* **3**, 196, 343 (1920); *B.* **53**, 2162 (1920).

Vorstellungen⁵⁾ wird für Hydratzellulose ihre Dicke auf etwa 40 Å geschätzt, während für ihre Länge ein Minimalwert von ungefähr 300 Å anzunehmen ist. Bei der Deformation eines Gels drehen sich die Mizellen mit ihrer Längsachse in die Richtung der deformierenden Kraft und die Art und Weise, wie die Verformung die Ausrichtung zuwege bringt, bezeichnen wir als Deformationsmechanismus.

Die Zelluloseforschung der letzten 25 Jahre hat ergeben, dass das Molekül der Zellulose aus Cellobioseresten aufgebaut ist, die in langen Reihen miteinander fadenförmig verkettet sind. In den Kristalliten liegen solche Fadenmoleküle gittermässig parallel geordnet. Man darf sich aber nicht etwa vorstellen, dass in einem aus Zellulose bestehenden Körper die gesamte Substanz in kristallisierter Form vorliegt, gleichgültig, ob man nun eine native Faser oder einen aus Viskose gesponnenen Faden betrachtet. Solche Körper enthalten immer auch Bereiche amorpher Substanz, deren Kettenmoleküle nicht in den Gitterverband treten; das Verhältnis ihrer Häufigkeit zu der Menge mizellarer Zellulose muss man sich allerdings stark wechselnd vorstellen. Die Annahme einer solchen „Kittsubstanz“ zwischen den einzelnen Mizellen ist aber notwendig, um den Zusammenhalt und die Deformierbarkeit der Gele trotz beträchtlicher Quellungen verstehen zu können. Man nimmt an, dass ein Quellungsmittel wie Wasser in die zwischen den Mizellen gelagerte amorphe Substanz einzudringen vermag, dass dabei also inter mizellare Quellung stattfindet. Hierbei bleibt die Gestalt der Mizellen in der Hauptsache erhalten und bloss ihre gegenseitigen Entfernungen werden grösser. Anders ist es bei intramizellarer Quellung, wie sie beispielsweise in Lauge auftreten dürfte. Sie hat teilweise Auflösung des Gitterverbandes zur Folge und zeigt die Erscheinung starker Festigkeitsverminderung und schliesslich vollständiger Auflösung des Gels. Nach Hermans⁶⁾ manifestiert sich das Vorhandensein der amorphen Bereiche in den elastischen Eigenschaften der Zellulose, eine Anschauung, die durch Analogieschlüsse aus den Verhältnissen an Kautschuk gestützt werden kann. Daraus würde folgen, dass Körper aus regenerierter Zellulose zu einem nicht unbeträchtlichen Teil aus amorpher Substanz bestehen, während diese Erscheinung

⁵⁾ H. Mark und J. Hengstenberg. Z. Krist. **69**, 271 (1928); K. H. Meyer und H. Mark, Ber. **61**, 593 (1928).

⁶⁾ P. H. Hermans, Kolloid-Z. **81**, 302 (1937).

in der natürlichen Faser mehr in den Hintergrund tritt.

Für die Betrachtung eines isotropen Gels, wie es unter gewissen Bedingungen aus regenerierter Zellulose erhalten werden kann, und für das Verständnis der Vorgänge während seiner Deformation ist eine wichtige Vorstellung die vom Vorhandensein einer Ordnung in kleinen Bereichen, wie sie erstmalig von Kratky⁷⁾ augenscheinlich gemacht wurde. Sie besagt, dass benachbarte Ketten und Mizellen immer praktisch parallel zueinander liegen, weil das bei länglichen Teilchen viel wahrscheinlicher ist, als regellose Unordnung bis ins kleinste. Die statistische Lagenmannigfaltigkeit eines isotropen Gels kommt dann lediglich durch die kleinen gegenseitigen Verwerfungen zustande. Gestützt und bewiesen wird diese Vorstellung durch die Konstanz des spezifischen Gewichtes der Zellulose im geordneten und ungeordneten Zustand und die Uebereinstimmung der experimentellen mit der auf röntgenographischem Wege ermittelten Dichte. Auch das Auftreten einer Stäbchendoppelbrechung bei der Quellung und ihre der Eigendoppelbrechung proportionale Zunahme im Verlauf der Dehnung bestimmter Esterfilme sprechen in diesem Sinne.

Man darf sich nicht etwa vorstellen, dass kristallisierte und amorphe Substanz scharf gegeneinander abgrenzen, sondern der Uebergang geschieht wohl an allen Stellen allmählich, so dass eine Mizelle von allen Seiten kontinuierlich in lose Ketten übergehen dürfte. Diese Vorstellung kommt gut in der „Fransentheorie“ zum Ausdruck, wie sie Herrmann, Gerngross und Abitz⁸⁾ in Analogie zum Kautschuk für Gelatine entwickelt haben. Auch Hermans⁹⁾ stellt sich vor, dass aus den kristallisierten Molekülbündeln an allen Seiten (nicht nur an den Enden) einzelne Ketten herausragen und mit den „Fransen“ der anderen Mizellen durch die gleichen Kräfte zusammenhängen, welche auch die gitterförmige Bindung bewirken. Basierend auf einer Ordnung in kleinen Bereichen liegt die Vorstellung nahe, dass stellenweise infolge günstiger Parallellagerung der Ketten Kristallisation eintreten kann, dass aber oft, als Folge kleiner Verwerfungen, gegenseitiger Uberschneidung oder Umschlingung der Ketten, die Vorbedingung hierfür nicht gegeben ist. Es sei nochmals betont, dass diese

⁷⁾ O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, 347 (1934); siehe ferner P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 72 (1938).

⁸⁾ Herrmann, Gerngross und Abitz; Z. physik. Chemie B **10**, 371—394 (1930); Biochem. Z. **228**, 409 (1930).

⁹⁾ P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 302 (1937).

letzten Vorstellungen, sowie alle folgenden Betrachtungen, sich auf Gele regenerierter Zellulose beziehen.

Ein schematisches Bild der Feinbauverhältnisse zeigt Figur 1:

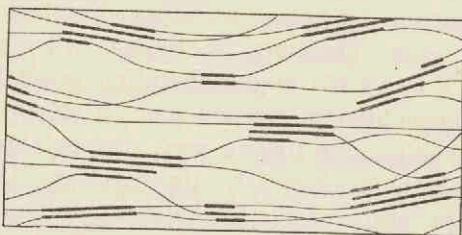


Fig. 1. Schematisches Bild vom Feinbau eines Hydratzellulosegels. Starke, parallele Kettenteile sind als kristallisierte (mizellare) Zellulose und schwächere Linien als amorphe Ketten aufzufassen.

Die stark ausgezogenen Linien bedeuten Kristallsubstanz, die schwächeren amorphe Ketten.

Ein wichtiger Fortschritt für die Auswertung und theoretische Behandlung experimenteller Ergebnisse war die Entwicklung einer Deformationstheorie durch Kratky¹⁰⁾. Sie gestattet die mathematische Beschreibung einer vorliegenden Orientierung und bemüht sich, deren Zusammenhang mit dem experimentellen Dehnungsgrad herzustellen. Will man die Güte der Orientierung bei verschiedenen Objekten etwa in Tabellen miteinander vergleichen, so kann man sich durch verschiedene näherungsweise Angaben helfen, deren Anschaulichkeit auf Kosten ihrer Genauigkeit geht. So spricht zum Beispiel Preston¹¹⁾ von einer Art mittlerem Winkel der Mizellen mit der Faserachse oder an anderer Stelle¹¹⁾ von Orientierungsprozenten. Ein genaues Bild der Lagenverteilung liefert aber lediglich eine vollständige Distributionskurve, deren Bedeutung und Anwendung im folgenden kurz wiedergegeben wird. Auf Grund so einer Kurve kann man dann wieder in verschiedener Weise einen mittleren Winkel definieren und ihn mit experimentellen Größen in Zusammenhang bringen.¹²⁾

Das an Zellulose und deren Derivaten beobachtete Verhalten ist in jeder Beziehung sehr vielfältig, doch lassen sich nach Kratky die beobachteten Objekte mehr oder weniger deutlich in zwei Gruppen einteilen. Die Eigenschaften der einen

¹⁰⁾ O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **84**, 150 (1938).

¹¹⁾ J. M. Preston, Trans. Faraday Soc. **29**, 65 (1933); J. M. Preston, J. Soc. Dyers Colourists **47**, 309 (1931).

¹²⁾ P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 68 (1939).

scheinen darauf hinzuweisen, dass sich die Mizellen nahezu unabhängig voneinander drehen und gegenseitig verschieben können (I. Grenzfall); hierher gehören durchwegs Ester mit zum Teil extrem langen Seitenketten, wie das Zelluloseamyl- und Zellulosecetyloxalat. Auch Nitro- und Azetylzellulose sind eher zum I. Grenzfall zu zählen. Andere Gele, vor allem solche aus Hydratzellulose und Zellulosexanthogenat, verhalten sich so, dass man mit irgendeiner festeren Verknüpfung der Teilchen untereinander rechnen muss. (II. Grenzfall). Hier ist das Wort vom „netzartigen“ Aufbau geprägt worden, doch legt man besser auf die Vorstellung eines Netzes mit festen und unveränderlichen Verknüpfungspunkten keinen allzugrossen Wert. Da wir uns in dieser Arbeit auf die Behandlung der Hydratzellulose beschränken wollen, sei hier in Kürze nur der II. Grenzfall ausgeführt.

Kratky beschreibt dort den Orientierungszustand in der Weise, dass er ihn mit demjenigen einer Kette mit sehr vielen Gliedern vergleicht, die man um einen bestimmten Betrag in die Länge gezogen hat. Im Ausgangszustand der Kette waren durch die Richtungen der Glieder alle Winkel gleich häufig vertreten, nach der Dehnung ist dies nicht mehr der Fall, da kleinere Winkel mit der Dehnungsrichtung häufiger vorkommen als grössere und letztere je nach der Grösse der Dehnung überhaupt nur bis zu einem bestimmten Grenzwert möglich sind. Trifft man gewisse wahrscheinliche Annahmen über die Drehungsgeschwindigkeit der Kettenglieder, so ergibt die Rechnung für die relative Häufigkeit J_α einer Winkellage α mit der Dehnungsrichtung

$$\frac{J_\alpha}{J_0} = \frac{e^{2\tau} \left(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1 + e^{2\tau} \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2} \quad (1)$$

J_0 ist hierin ein Mass für die Häufigkeit aller Winkellagen im Ausgangszustand und τ ein Parameter, der mit dem Dehnungsgrad der Kette, v (= Verhältnis der End- zur Ausgangslänge), durch die Beziehung

$$v = \frac{2}{a-1} \left(a + 1 + \frac{4a}{a-1} \ln \frac{a+1}{2a} \right) \quad (2)$$

verknüpft ist, wenn

$$e^{-2\tau} = a \quad (2')$$

Trägt man nach (1) $\frac{J_\alpha}{J_0}$ gegen α auf, so erhält man für verschiedene Dehnungsgrade eine Schar von Distributionskurven, die das oben geschilderte Verhalten der Kettenglieder anschaulich machen.

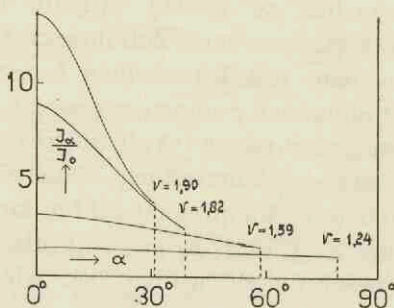


Fig. 2. Schematische Darstellung einiger Distributionskurven der Teilchenorientierung als Funktion des Winkels mit der Dehnungsrichtung, für verschiedene Dehnungsgrade.

Um diese Theorien experimentell prüfen zu können, berechnet Kratky ferner, wie sich bei gegebenem $\frac{J_\alpha}{J_0}$ die Intensität längs einer paratropen Interferenz im Röntgendiagramm ändern muss und leitet auch den theoretischen Verlauf der Eigendoppelbrechung eines Objekts mit zunehmender Teilchenorientierung ab.

Es war auch bereits möglich, für bestimmte Fälle nach beiden Methoden den entwickelten Deformationsmechanismus zu prüfen und dabei innerhalb gewisser Grenzen die Bestätigung seiner Brauchbarkeit zu erhalten. Von ausschlaggebender Bedeutung für diese Untersuchungen war der wichtige Fortschritt, dass in den Hermans'schen Zellulosefäden¹³⁾ ein wirklich isotropes Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, da das Verständnis der Vorgänge an vororientierten Präparaten auf grosse Schwierigkeiten stösst.

Die Prüfung nach der Röntgenmethode¹⁴⁾ wurde an trocken gedehnten Präparaten durchgeführt. Isotrope Fäden aus Hydratzellulose wurden getrocknet und nun um einen bestimmten Betrag gedehnt; man kann an trockenen Fäden Dehnungsgrade von etwa 2 erzielen. Die Präparate wurden senkrecht zur Faserachse mit Röntgenlicht durchstrahlt und das Diagramm

¹³⁾ P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 302 (1937).

¹⁴⁾ Hermans, Kratky und Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

mittels einer Faserkamera aufgenommen. Die innerste paratrophe Interferenz wurde an mehreren Stellen photometriert und die so gefundenen Intensitäten gegen die Winkel am Reflexionskreis aufgetragen. Der Vergleich mit den theoretischen Kurven ergab, dass für Dehnungsgrade bis zu etwa $\nu = 1,7$ die gefundene Orientierung gut mit der theoretisch geforderten übereinstimmt, dass aber bei höheren Dehnungen die Drehung der Teilchen in die Deformationsrichtung langsamer erfolgt, als von der Theorie gefordert wird.

Die Prüfung durch Doppelbrechungsmessung an gequollenen Objekten ist ungleich schwieriger und ihre bisherigen Ergebnisse sind mehr oder weniger als problematisch zu bezeichnen. Es ist auch der Zweck der vorliegenden Arbeit, sich etwas eingehender mit den komplizierten Verhältnissen dieses Gebiets zu befassen. Jedenfalls hat es sich gezeigt, dass man hoffen kann, Gesamtdoppelbrechungen rechnerisch in ihre einzelnen Komponenten zu zerlegen und so etwas Klarheit zu schaffen. Auch auf diesem Wege wurde es in früheren Arbeiten¹⁵⁾ wahrscheinlich, dass die Theorie des II. Grenzfalles die Erscheinungen gut interpretiert, bei höheren Dehnungsgraden jedoch bessere Orientierungen verlangt, als tatsächlich gefunden werden.

Analoge Ergebnisse lieferten Messungen der Quellungsanisotropie. Hermans¹⁶⁾ gebührt das Verdienst, die Bedeutung dieser Grösse als Ausdruck der Orientierung richtig erkannt und ihren Verlauf mit zunehmender Dehnung berechnet zu haben. Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist es zunächst nur sinnvoll, die an trocken gedehnten Objekten gewonnenen Resultate mit der Theorie zu vergleichen und dann ergibt sich auch hier vollständige Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung.¹⁷⁾

Zusammenfassend kann hier gesagt werden, dass der Kratky'sche Deformationsmechanismus für den II. Grenzfall die beobachteten Verhältnisse an trocken gedehnten Präparaten aus Hydratzellulose befriedigend wiedergibt, bei Dehnungen oberhalb $\nu = 1,7$ jedoch den Vorgängen vorausleilt. Als Möglichkeit zur Erklärung dieser Divergenz kann Blockierung des Netzes und Gleitung der Mizellen gegeneinander angenommen werden.

¹⁵⁾ O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 268 (1938); **88**, 78 (1939).

¹⁶⁾ P. H. Hermans, Kolloid-Z. **81**, 2 (1937).

¹⁷⁾ P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **87**, 296 (1939).

B. Neuere Vorstellungen über die Bedeutung des Dehnungsgrades.

Bei den bisher erwähnten Versuchen war immer der Endzweck gewesen, die Teilchenorientierung mit dem gemessenen Dehnungsgrad in Verbindung zu bringen. Diese Vorgangsweise kann natürlich nur dann erfolgversprechend sein, wenn der Dehnungsgrad tatsächlich ein verlässliches Mass für die stattgefundenen Veränderungen darstellt. Nach allem, was wir bis jetzt wissen, ist diese Voraussetzung bei der Dehnung trockener Fäden noch am ehesten erfüllt; will man jedoch die Deformation eines gequollenen Präparates verfolgen, muss man mit der Bestimmung des Dehnungsgrades sehr vorsichtig sein.

Beispielsweise steigt die Quellungsanisotropie mit der Dehnung um so rascher an, als der Quellungsgrad während der Deformation höher war. Das bedeutet, dass man verschiedene Werte der Quellungsanisotropie erhält, wenn man Zellulosefäden der gleichen Herstellungsweise um denselben Betrag, aber in Zuständen verschieden starker Quellung dehnt. Da wir die Quellungsanisotropie als charakteristische Orientierungsgrösse betrachten müssen, ist es deutlich, dass bei gequollenen Objekten der experimentelle Dehnungsgrad v allein kein für alle Fälle eindeutiges und gleiches Mass für die Orientierung mehr sein kann.

Während man zunächst gezwungen war, diese Tatsache einfach zur Kenntnis zu nehmen, wurde in letzter Zeit eine Entdeckung gemacht, die das Problem in ein ganz neues Licht stellt und für einschlägige Untersuchungen von grundlegender Bedeutung zu sein scheint. Es wurde nämlich gefunden, dass bei den obengenannten Objekten gleicher Herstellungsweise, aber verschiedenen Quellungsgrades, die Quellungsanisotropie immer in genau derselben Weise mit der Dehnung zunimmt, falls man diese nicht nach dem unmittelbar experimentellen, sondern nach einem in bestimmter Weise definierten Mass beurteilt, das als charakteristischer Dehnungsgrad bezeichnet wurde.¹⁷⁾ Um seine Bedeutung zu erläutern, sei folgendes ausgeführt:

Betrachten wir beispielsweise einen 9 cm langen, isotropen Xanthogenatfaden, der nach dem Spinnen einen Quellungsgrad von 27, d. i. 2600‰, aufweist. (Der Quellungsgrad q ist defi-

niert als das Verhältnis zwischen dem Volumen des gequollenen zu dem des trockenen Gels.) Wir können uns dann vorstellen, dass wir dieses Objekt durch Aufquellen eines 3 cm langen, trockenen Fadens erhalten haben, da sich jede Dimension des isotropen Fadens proportional der dritten Wurzel aus dem Quellungsgrad ändert. Dehnen wir den gequollenen Xanthogenatfaden um 100%, also auf den Dehnungsgrad 2, so beträgt seine Länge 18 cm; eine nunmehr erfolgende Entquellung geht anisotrop vor sich, wobei die Länge nur unbedeutend kleiner wird. Unser Objekt erhält dabei eine Länge von etwa 17 cm und wir haben somit den trocken gedachten isotropen Xanthogenatfaden durch entsprechende Reihenfolge der Quellung und Dehnung beinahe auf seine sechsfache Länge gebracht.¹⁸⁾ Wir können daher einen neuen Dehnungsgrad v_t schreiben, der als das Verhältnis der trockenen Endlänge zu der trocken gedachten Ausgangslänge des Objekts definiert ist. v_t ist aber experimentell bestimmbar, da man End- und Ausgangslänge, wenn auch nicht an ein und demselben Präparat, messen kann. Man kann v_t in v ausdrücken und erhält

$$v_t = \frac{v}{1 + L} \sqrt[3]{q} \quad (3)$$

worin q den Quellungsgrad und L die spezifische Längenänderung des gedehnten Objekts während der Entquellung bedeutet.

Die Erklärung dafür, dass gleich grosse Dehnungen bei verschiedenem Quellungsgrad ungleiche Wirkungen in Bezug auf die mizellare Verteilung hervorrufen, muss man wohl in folgender Richtung suchen. Wir haben es, wie oben ausgeführt, mit einer mikroheterogenen Feinstruktur zu tun, die im wesentlichen aus zwei verschiedenen Bestandteilen, kristalliner und amorpher Substanz, aufgebaut ist. Quellung in Wasser beeinflusst vor allem die letztere, während die Mizellen an und für sich dabei unverändert bleiben; lediglich ihre gegenseitigen Abstände werden grösser. Das bedeutet, dass die Längensumme der mizellaren Projektionen auf die Dehnungsrichtung bei stärkerer Quellung einen kleineren Prozentsatz der Gesamtlänge ausmacht, als bei schwächerer. Nehmen wir nun an, dass die starreren Mizellen beispielsweise durch blosse

¹⁸⁾ Siehe auch P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **82**, 58 (1938).

Drehung, die amorphen Bereiche ausserdem noch durch plastische Verformung zu der Längenänderung des Objektes infolge einer deformierenden Kraft beitragen, dann werden die Anteile der beide Komponenten an der neuen Länge nicht mehr im selben Verhältnis zueinander stehen, wie im Ausgangszustand. Für diese Betrachtung ist es gleichgültig, welche Vorgänge wirklich bei der Deformation stattfinden; im allgemeinen kann man wohl sagen, dass zwei verschiedene Bestandteile eine verschiedene „Deformierbarkeit“ im obigen Sinne aufweisen werden. Ist dies aber der Fall, dann wird man bei Variierung des Quellungsgrades durch gleiche Dehnung verschiedene mizellare Orientierung erhalten. Weiters muss noch beachtet werden, dass die Quellung eines Gels die Kräfte zwischen seinen Teilchen nicht unwesentlich beeinflussen kann, so dass in unserem Fall dadurch die gegenseitige Gleitung der Mizellen möglicherweise erleichtert wird. Man kann daher nicht von vornherein aussagen, wie sich die „Verdünnung“ der Mizellen auswirken könnte, muss aber vermuten, dass sie sich äussern wird.

Hingegen ist man bisher vollständig im Dunkeln über die physikalische Bedeutung des charakteristischen Dehnungsgrades und den Mechanismus, der in diesem Sinne unter Umständen sechs- bis siebenfache Dehnungen hervorbringt. Die Tatsache, dass der Orientierungsverlauf nur als Funktion des v_t für ein gegebenes Material immer der gleiche ist, muss aber so auffallen, dass man ihr beim Studium des Deformationsmechanismus besondere Beachtung verleihen muss.

Bisher ist die Brauchbarkeit des neuen Parameters auf zwei Wegen untersucht und in überraschend guter Weise bestätigt worden.

Die eine Prüfung¹⁹⁾ geschah nach der Methode der Quellungsanisotropie, durch die ja die Bedeutung von v_t überhaupt erst augenscheinlich geworden war. Die Resultate kann man kurz in folgender Weise zusammenfassen: Es werden unter bestimmten Bedingungen Fäden aus Zellulosexanthogenat gesponnen. Diese kann man durch Erhitzen in Hydratzellulose überführen, dann trocknen und wieder in Wasser aufquellen. Man erhält so nebeneinander beispielsweise Fäden mit den annähernden Quellungsgraden 11 (Xanthogenat), 5 (frisch gequollene Zellulose) 2 (wieder gequollene Zellulose) und 1 (trockene Zellulose), die ein und dasselbe Material in verschiedenen Quel-

¹⁹⁾ P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. 87, 296 (1939).

lungszuständen darstellen. Wir wollen diese Zustände in der eben genannten Reihenfolge mit I, II, III und IV bezeichnen. Macht man von allen diesen Fäden Dehnungsreihen, misst immer die Quellungsanisotropie Q und trägt die gefundenen Zahlen gegen v auf, so erhält man die Kurvenschar der Figur 3a; aus ihr wird es deutlich, dass derselbe experimentelle Dehnungsgrad verschiedene Quellungsanisotropie hervorrufen kann. Vergleicht man hingegen die gefundenen Werte mit dem charakteristischen Dehnungsgrad v_t , dann ergibt sich für alle Fälle die gleiche $Q-v_t$ -Funktion. (Fig. 3 b).

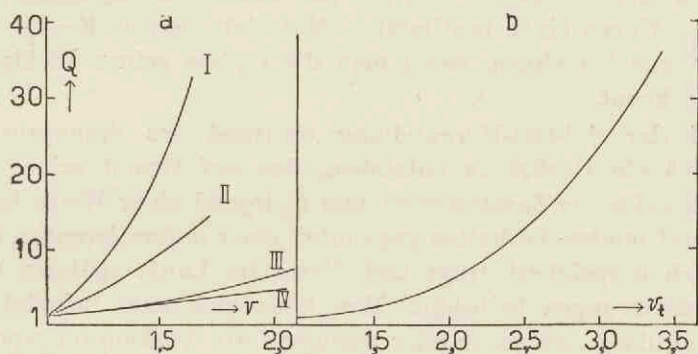


Fig. 3. a: Quellungsanisotropie Q an Fäden aus 8%_v-Viskose als Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v . b: Q als eindeutige Funktion des charakteristischen Dehnungsgrades v_t .

Auf Grund dieser Tatsache allein scheint es berechtigt, das deformatorische Verhalten eines Materials durch seine $Q-v_t$ -Kurve zu charakterisieren. Dass wir uns mit dieser Aussage aber auf das verwendete Fadenmaterial beschränken müssen und dieser Funktion keine allgemein gültige Bedeutung zuschreiben dürfen, erhellt daraus, dass man durch Änderungen in der Zusammensetzung der Spinnviskose andere Fäden erhalten kann, die wohl wieder durch eine eindeutige $Q-v_t$ -Kurve beschrieben werden, welche letztere aber von derjenigen der Figur 3 b verschieden ist.

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse konnte nach Untersuchungsmethode d), Aufnahme und Auswertung von Kraft-Dehnungs-Diagrammen, gewonnen werden. Setzt man im Diagramm für die Dehnung den experimentellen Dehnungsgrad v ein, so erhält man eine unübersichtliche, sich vielfach überschneidende Reihe von Kurven für die Zustände I—IV²⁰⁾; trägt man

²⁰⁾ P. H. Hermans, Kolloid-Z. **86**, 111 (1939).

hingegen die Festigkeiten K gegen v_t auf, so resultiert eine nach dem Quellungsgrad vernünftig abgestufte Kurvenschar. Während man bisher die Verschiedenheit der $K-v$ -Diagramme ohne Erklärung einfach zur Kenntnis nehmen musste, lassen sich die $K-v_t$ -Kurven nach einer von Hermans²¹⁾ entwickelten Beziehung zwischen Festigkeit und Orientierungszustand einer netzähnlichen Struktur mit Ordnung in kleinen Bereichen befriedigend quantitativ interpretieren. Diese Theorie liefert nämlich eine allgemeine mathematische Beziehung zwischen den Werten der Quellungsanisotropie und der Festigkeit. Mit ihrer Hilfe lassen sich aus der bekannten experimentellen $Q-v_t$ -Kurve eines bestimmten Materials dessen $K-v_t$ -Kurven vorausberechnen, wenn man die Grösse seiner Yieldpointkräfte kennt.

Bei der Sol-Gel-Umwandlung während des Spinnprozesses scheint ein Gerüst zu entstehen, das auf Grund seines Aufbaues und seiner Zusammensetzung in irgend einer Weise bereits ein bestimmtes Verhalten gegenüber einer deformierenden Kraft in sich gespeichert trägt und dieses im Laufe späterer Quellungsänderungen beibehält. Man kann sich zum Beispiel vorstellen, dass sich mehr oder weniger feste Verknüpfungspunkte bilden, die bei Entquellung und Quellung erhalten bleiben und so das Gerüst der Struktur bestimmen; eine weitere Möglichkeit zur Erklärung besteht in der Annahme eines bestimmten Verhältnisses zwischen den Mengen kristallisierter und amorpher Substanz bei der Gelbildung, das sich je nach Viskosebereitung und Spinnbedingungen verschieben kann. Vermutlich werden beide und noch andere unbekannte Umstände zusammen dazu beitragen, die Charakteristik im deformativen Verhalten eines Materials festzulegen, wie sie durch die $Q-v_t$ -Kurve zum Ausdruck kommt. Durch die Verfolgung der Abweichungen von einer bestimmten Modellvorstellung, etwa der Kratky'schen Kette, werden sich auf diesem Wege gewiss interessante Einblicke in die komplizierten Verhältnisse des Feinbaues ergeben.

Es muss aber getrachtet werden, zu diesem Zwecke eine möglichst feste Grundlage zu schaffen und deshalb erscheint es vor allem notwendig, die Anwendbarkeit der Grösse v_t auf möglichst verschiedenem Wege zu prüfen. Daher ergibt sich die Aufgabe, verschieden stark gequollene Objekte nach wei-

²¹⁾ P. H. Hermans, Kolloid-Z. 88, 172 (1939).

teren Methoden zu untersuchen und die Beurteilung der dabei erzielten Ergebnisse mit Hilfe von v_1 durchzuführen, um zu sehen, ob dies wieder in einheitlicher Weise möglich ist. Es ist zum Teil die Absicht der vorliegenden Arbeit, durch eine solche Untersuchung auf optischem Wege hier neues Material zu sammeln und mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen zu vergleichen.

Wahl der Methode und Zielstellung der Arbeit.

Von den anfangs angeführten möglichen Wegen, um Untersuchungen über Feinbau und Deformationsmechanismus durchzuführen, zeichnet sich vor allem die Röntgenmethode durch eindeutige Resultate und weitgehend hypothesenfreie Auswertung der Diagramme aus. Darin liegen auch ihre grossen Erfolge begründet und in der Regel hat sie in vielen Fragen das letzte Wort zu sprechen. Leider sind solche Versuche nicht überall leicht durchzuführen, sowie photometrisch auszuwerten, und eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass weitaus nicht alle interessierenden Objekte dieser Untersuchung zugänglich sind. So wurde zum Beispiel die Prüfung der Formeln für den II. Grenzfall²³⁾ deshalb bisher nur an trocken gedehnten Fäden vorgenommen, weil gequollene Präparate unbrauchbare Diagramme ergaben. Die Interferenzen waren ausserordentlich schwach und ausserdem von der durch das Quellungsmittel gestreuten Strahlung überdeckt. Obwohl es vielleicht möglich scheint, durch Verfeinerung der Untersuchungsmethoden auch hier schliesslich zum Ziele zu gelangen, stösst heute eine eingehende Röntgenuntersuchung hoch gequollener Präparate auf grosse Schwierigkeiten.

Methode e), die Messung des Dichroismus gefärbter Objekte, hat schon vor einiger Zeit Preston²⁴⁾ zur Bestimmung der mittleren Orientierung verschiedener Fasern herangezogen und dabei gute Resultate erzielt. Für eine Anwendung in unserem Sinne fehlt leider noch eine entsprechend ausgebaute Theorie.

Wegen der beschränkten Anwendbarkeit der Röntgenuntersuchung bleibt also nur noch Methode b), die Doppelbrechungsmessung, um zu einer Kontrolle der Vorstellungen, wie wir sie durch Messungen der Quellungsanisotropie gewonnen haben, herangezogen zu werden. Nun liegen hier die Verhältnisse recht kompliziert; erstens überlagern sich zumeist verschiedene Arten von Doppelbrechung und zweitens lässt sich nur schwer etwas über die Grösse der Eigendoppelbrechung

²³⁾ Hermans, Kratky und Platzek, *Kolloid-Z.* **86**, 245 (1939).

²⁴⁾ J. M. Preston, *J. Soc. Dyers Colourists* **47**, 309 (1931).

regenerierter Zellulose aussagen. Bevor daran gedacht werden kann, die v_t -Beziehung mit Hilfe von Doppelbrechungsmessungen zu untersuchen, muss erst in diesen beiden Punkten möglichste Klarheit geschaffen werden. Wir können daher den Zweck der Arbeit in grossen Zügen wie folgt festlegen:

- 1) Schaffung von Grundlagen für die rechnerische Auswertung der an gequollenen Körpern gemessenen Gesamtdoppelbrechungen.
- 2) Aufklärung über Grösse und Verhalten der Eigendoppelbrechung regenerierter Zellulose.
- 3) Untersuchung über die Bedeutung der Grösse v_t für die Beurteilung einer vorliegenden Teilchenorientierung.

Theoretische Grundlagen für die Auswertung der optischen Messungen.

Bekanntlich gibt es Körper, die die Eigenschaft haben, dem Licht in verschiedenen Richtungen des Raumes verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu gestatten. Diese Eigenschaft beruht auf anisotroper Anordnung der Moleküle oder ganzer Molekülaggregate, wofern die Grössenordnung der letzteren unterhalb derjenigen der Wellenlänge des Lichtes bleibt. Man unterscheidet:

- a) Eigendoppelbrechung (anisotrope Anordnung im Gitterverband).
- b) akzidentelle oder Spannungsdoppelbrechung (anisotrope Anordnung infolge einer deformierenden Kraft). Spannungsdoppelbrechung kann sowohl an deformierten Kristallen als auch beispielsweise an Gläsern beobachtet werden.
- c) Formdoppelbrechung (regelmässige Anordnung anisodiametrischer Teilchen, die an sich optisch isotrop sein können, in einem Medium mit anderem Lichtbrechungsvermögen). Im Falle länglicher Teilchen spricht man von Stäbchendoppelbrechung.

In der Folge soll für Eigen-, Stäbchen- und Spannungsdoppelbrechung E-Do, S-Do und Sp-Do geschrieben werden.

Alle diese Komponenten können sich nun an einem Objekt überlagern und zur Gesamtdoppelbrechung (G-Do) beitragen. Diese letztere Grösse ist experimentell messbar und ihre Bestimmung kann mit Hilfe des Polarisationsmikroskops²⁴⁾ zwischen gekreuzten Nicols erfolgen, indem der vom Objekt erzeugte Gangunterschied zwischen ausserordentlichem und ordentlichem Strahl durch Einschalten eines Körpers mit bekannten doppelbrechenden Eigenschaften kompensiert wird.

Als Mass für die Doppelbrechung eines Körpers dient die Differenz zwischen den Brechungsindizes für den ausserordent-

²⁴⁾ Eine ausgezeichnete Beschreibung geben H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop, 1926.

lichen und den ordentlichen Lichtstrahl, $n_a - n_o$, welche Grösse als spezifische Doppelbrechung bezeichnet wird. Ihr Produkt mit der Dicke des Präparates gibt die G-Do und wenn man diese Grösse statt in absoluten Längeneinheiten in Wellenlängen des verwendeten Lichtes messen will, so ergibt sich für

$$G = \frac{d \cdot (n_a - n_o)}{\lambda} \quad (4)$$

(In mathematischen Ausdrücken soll für G-Do, E-Do und S-Do einfach G, E und S gesetzt werden.)

Betrachten wir einen trockenen Zellulosefaden, der zum Beispiel um 50 % seiner Ausgangslänge gedehnt wurde. Die Zellulosekristallite besitzen eine kräftige positive E-Do, die nun nicht mehr wie im isotropen Zustand gegenseitig ausgelöscht wird, sondern als Folge der entstandenen Orientierung positive Doppelbrechung in der Dehnungsrichtung hervorruft. Ein Objekt, in dem die Mizellen ideal parallel orientiert sind, wird auch makroskopisch die optischen Eigenschaften der Mizellen zum Ausdruck bringen, vorausgesetzt, dass es nicht noch Bestandteile mit anderen optischen Eigenschaften enthält. Ein Körper mit völlig ungeordneten Teilchen zeigt keine doppelbrechende Wirkung und die zwischen den beiden Extremen liegenden Orientierungszustände werden entsprechende Bruchteile der maximal möglichen Doppelbrechung aufweisen. Für einen Körper ohne S-Do ergibt sich somit für die spezifische G-Do der Ausdruck

$$\frac{G}{d} = f \cdot E \quad (5)$$

worin f ein Faktor ist, der angibt, welcher Bruchteil der grössten Doppelbrechung zur Geltung kommt; er ist eine ausgesprochene Orientierungsgrösse.

Lassen wir nun den betrachteten Körper in Wasser quellen, so verändert sich seine Doppelbrechung aus zwei Gründen. Erstens wird das Volumen des Fadens grösser und es weichen daher doppelbrechende Teilchen aus der Beobachtungsrichtung; eine einfache Ueberlegung zeigt, dass die E-Do verkehrt proportional dem Quellungsgrad abgenommen hat²⁵⁾. Zweitens tritt nunmehr S-Do auf, da wegen der Ordnung in kleinen Bereichen die Bedingung hiefür, parallele Lagerung länglicher Teilchen, gegeben ist. Da die kleinen Bereiche aber

²⁵⁾ O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. 84, 268 (1938).

statistisch dieselbe Lagenverteilung aufweisen, wie die einzelnen Mizellen, so wird die Superposition der einzelnen S-Do-Vektoren in der gleichen Weise durch den Faktor f geregelt, wie die der E-Do-Vektoren. Falls an so einem Objekt keine akzidentelle Doppelbrechung mehr auftritt, erhalten wir demnach für die spezifische Doppelbrechung eines gequollenen Körpers

$$\frac{G}{d} = f \cdot \left(\frac{E}{q} + S \right) . \quad (6)$$

Die Frage der Spannungsdoppelbrechung ist noch nicht restlos geklärt, doch weisen experimentelle Ergebnisse darauf hin, dass sie zumindest so klein ist, dass sie innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen verschwindet. Früher war man leicht geneigt, mögliche Orientierungseffekte mit ihrer Hilfe zu erklären, obwohl schon vor längerer Zeit Ambronn sowie Möhring²⁶⁾ versuchten, statt mit normaler und abnormaler akzidenteller Doppelbrechung lieber mit orientierten Mizellen zu rechnen. Eigene Ergebnisse an Zellulosefäden und -filmen²⁵⁾ scheinen ebenfalls dazu zu berechtigen, die Sp-Do an hochpolymeren Gelen zu vernachlässigen. Es ist ja auch unwahrscheinlich, als Folge der angewendeten Kräfte Gitterdeformationen annehmen zu wollen, da die Teilchen immer die Möglichkeit haben, grösseren Spannungen durch Drehung in die Deformationsrichtung oder nötigenfalls durch Gleitung auszuweichen. Ausserdem ist die Anwendung wirklich grosser Kräfte infolge der geringen Festigkeit der Objekte unmöglich.

Formel (6) kann also Anspruch auf weitgehende Anwendbarkeit bei der Auswertung experimenteller Messungen machen und hat sich auch schon in mehreren Fällen, sowohl an Hydrat-, als auch an Azetylzellulose²⁷⁾ recht gut bewährt. Die Grösse q in (6) ist genau genommen der Quellungsgrad bezogen auf doppelbrechende Teilchen und eigentlich nicht ohne weiteres mit dem Quellungsgrad des gesamten Körpers zu identifizieren. Bevor aber über die optischen Eigenschaften der amorphen Zelluloseketten und über das Verhältnis zwischen den Mengen kristallisierter und amorpher Zellulose im Gel keine Klarheit herrscht, muss für q der experimentelle Quellungsgrad eingesetzt werden. Diese prinzipielle Ungenauigkeit muss man aber als Fehlerquelle stets im Auge behalten.

²⁵⁾ Siehe A. Möhring, Kolloidchem. Beihefte 23, 152 (1927).

²⁷⁾ O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. 88, 78 (1939).

In Gleichung (6) stehen drei Grössen, die sich nicht unmittelbar experimentell bestimmen lassen: Es sind dies E, S und f. Wenn aber die Wiener'sche Theorie²⁸⁾ für das optische Verhalten eines Mischkörpers im Falle gequollener Gele angewandt werden kann, dann haben wir, wie in der Folge ausgeführt werden soll, die Möglichkeit in der Hand, durch geeignete Versuchsanordnung die nach der Berechnung von S noch bleibenden Unbekannten E und f in jedem einzelnen Fall bestimmen zu können.

Schon früher²⁹⁾ konnte in guter Näherung quantitativ gezeigt werden, dass die Anwendbarkeit der Wiener'schen Theorie sehr wahrscheinlich ist, und in der vorliegenden Arbeit werden für bestimmte Bedingungen neue Stützpunkte dafür gewonnen. Es erscheint daher berechtigt, die an stärker gequollener Zellulose auftretende S-Do nach Wiener zu berechnen.

Nach dieser Theorie werden die Brechungsindizes des ausserordentlichen und ordentlichen Strahls innerhalb eines Mischkörpers, bestehend aus länglichen Teilchen in einem Einbettungsmedium, durch die Ausdrücke gegeben:

$$n_a^2 = \delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2 \quad (7a)$$

$$n_o^2 = n_2^2 \frac{(\delta_1 + 1)n_1^2 + \delta_2 n_2^2}{(\delta_1 + 1)n_2^2 + \delta_2 n_1^2} \quad (7b)$$

Hierin sind n_1 und δ_1 der Brechungsindex beziehungsweise das relative Volumen der Stäbchen, n_2 und δ_2 die entsprechenden Grössen des Zwischenmediums. δ_1 und δ_2 können im Falle eines gequollenen Gels aus dem Quellungsgrad berechnet werden.

Die Wiener'sche Theorie ergibt, dass die Doppelbrechung eines Körpers aus länglichen Teilchen mit paralleler Lagerung ein der schematischen Figur 4 entsprechendes Verhalten aufweisen soll, wenn man ihn der Reihe nach mit verschiedenen stark lichtbrechenden Flüssigkeiten imbibiert. Derartige Kurven konnten bisher an verschiedenen Materialien aufgenommen werden³⁰⁾, doch liegen an Zellulose ausführliche quantitative Untersuchungen noch nicht vor.

²⁸⁾ O. Wiener, Abh. Sächs. Akad. Wiss. **32**, 507–604 (1912).

²⁹⁾ O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 268 (1938).

³⁰⁾ M. Wächter, Kolloidchem. Beih. **20**, 170 (1924); A. Möhring, Kolloid-Beih. **23**, 162 (1927); G. van Iterson jr., Chem. Weekblad **30**, 2 (1933); H. H. Weber, Pflügers Arch. **235**, 205 (1934); D. Noll und H. H. Weber, ibidem **235**, 234 (1934); J. M. Diehl und G. van Iterson jr., Kolloid-Z. **73**, 142 (1935).

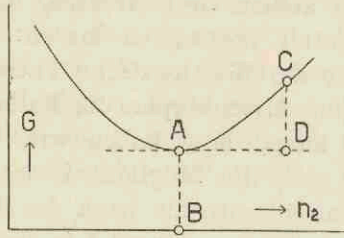


Fig. 4. Ausgezogene Linie: Schematisches Bild einer Wiener'schen Kurve. Strecke AB: E-Do, Strecke CD: S-Do.

Die gemessenen Doppelbrechungswerte, aufgetragen gegen den Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit, ergeben eine Kurve mit einem Minimum, da keine S-Do auftritt, sobald n_1 und n_2 gleich gross werden. Die Abzisse des Minimums gibt somit den Brechungsindex der Stäbchen und seine Ordinate deren reine E-Do an.

Welche Ueberlegungen müssen nun angestellt werden, wenn man einen Körper vor sich hat, dessen Teilchen wohl im kleinen praktisch parallel zueinander liegen, aber statistisch betrachtet eine gewisse Lagenmannigfaltigkeit aufweisen, wie es etwa an unseren Objekten der Fall ist?

Ein Blick auf Beziehung (6) zeigt, dass E-Do und S-Do in zwei getrennten Termen aufscheinen, was auch im Diagramm einer Wiener'sche Kurve zum Ausdruck kommt. Da die Ordinate des Minimums (Strecke AB in Figur 4) die reine E-Do der Stäbchen wiedergibt, ist sie durch den Ausdruck $f \cdot \frac{E}{q}$ gegeben. Die Abstände der einzelnen Kurvenpunkte von der im Minimum gezogenen Tangente (z.B. Strecke CD in Figur 4) haben demnach die Länge f.S.

Wir müssen also trachten, einen Faden mit verschiedenen Flüssigkeiten derart zu imbibieren, dass seine innere Struktur dabei unverändert bleibt. Gelingt uns dies und nehmen wir durch Messung der dabei auftretenden Doppelbrechungen die der Figur 4 analoge Wiener'sche Kurve auf, dann sind wir in der Lage, aus diesem Diagramm die Unbekannten f und E der Gleichung (6) abzulesen, beziehungsweise zu berechnen. Die projektierte Vorgangsweise ist dabei so, dass man mit Hilfe des gefundenen n_1 die theoretischen S-Do-Werte für die einzelnen Kurvenpunkte berechnet und dann bestimmt, welcher Bruchteil davon tatsächlich gefunden wird. Dieser Bruchteil

ist definitionsgemäss die Zahl f . Wenn die Umstände verhältnismässig einfach liegen, muss jeder Punkt einer wirklichen Wiener'schen Kurve dasselbe f liefern, das dann zusammen mit dem experimentell gefundenen Quellungsgrad q dazu verwendet werden kann, um aus der Höhe des Minimums die Grösse E zu isolieren. Wir erhalten somit durch Imbibition eines gedehnten Fadens mit verschiedenen Flüssigkeiten sein E und f ; durch Aufnehmen der Kurve bei verschiedenen Dehnungsgraden können wir den Verlauf dieser beiden Grössen mit zunehmender Dehnung verfolgen.

Was die Aendeung der Zahl f zu bedeuten hat, ist auf den ersten Blick klar: Sie bringt das Besser- und Schlechterwerden der Orientierung zum Ausdruck. Bei der Grösse E hingegen ist bei oberflächlicher Betrachtung Konstanz für jeden Dehnungsgrad zu erwarten, da sie eigentlich eine Materialkonstante vorstellen soll. Dennoch ist es denkbar, dass auch bei E der Dehnung entsprechende Veränderungen stattfinden können, da erwartet werden muss, dass die optischen Eigenschaften kristallisierter und amorpher Zellulose voneinander verschieden sind; wenn dem so ist, dann bestimmt das vorliegende Mengenverhältnis der beiden Anteile an der Gelstruktur der Zellulose als wirksames E einen Mittelwert, der durch Verschiebungen im Mengenverhältnis natürlich Aenderungen unterworfen ist. Da es beispielsweise denkbar ist, dass im Verlauf der Dehnung wegen der zunehmenden Parallelrichtung der Teilchen mehr Ketten Gelegenheit zur Kristallisation bekommen, müssen wir uns jedenfalls auf den Fall gefasst machen, dass sich die charakteristische E -Do mit der Dehnung noch ändern kann, auch wenn der Lagenmannigfaltigkeit in der richtigen Weise Rechnung getragen wird.³¹⁾ Man müsste dann einen prinzipiellen Unterschied zwischen dem Einfluss von f und dem einer eventuellen Aenderung der „Konstanten“ E auf das Zustandekommen der E -Do machen.

Als Orientierungsgrösse wirkt beim Zustandekommen der Doppelbrechung der Verteilungsfaktor f . Auf diesen muss man sich beschränken, wenn man die letzten Endes in Aussicht genommene Prüfung der v_t -Beziehung vornehmen will. Man kann dabei so vorgehen, dass man an bestimmtem Fadenmaterial Dehnungsreihen in verschiedenem Quellungszustand vorbereitet, an jedem Faden durch Imbibitionen eine Wiener's-

³¹⁾ Vgl. analoge Ergebnisse an Kautschuk. P. Thiessen und W. Wittstadt, Z. Physik. Chem. Abt. B 41, 33 (1938).

sche Kurve aufnimmt und diese auswertet. Die gefundenen f -Werte kann man dann sowohl gegen v als auch gegen v_t auftragen und überlegen, ob in Uebereinstimmung mit den Resultaten anderer Methoden auch hier v_t sich als das eindeutigere Mass erweist.

So viel sei über theoretische Grundlagen und die Planung der Versuche gesagt. Es wird gezeigt werden, dass die Verhältnisse nicht so einfach liegen, wie vorausgesetzt wurde, und dass man bis jetzt auf diesem Wege nur innerhalb gewisser Grenzen gesicherte Resultate erwarten darf.

Experimentelles.

A. Vorversuche.

Bei der Wahl der Flüssigkeiten, die zur Imbibition verwendet werden können, muss darauf geachtet werden, dass der Aufbau des Zellulosegerüsts beim Ersatz der einen Flüssigkeit durch eine andere möglichst nicht beeinflusst werden soll.

Aus diesem Grunde wurde von allem Anfang an organischen Verbindungen gegenüber Lösungen anorganischer Stoffe in Wasser der Vorzug gegeben, weil bei letzteren die quellenden Wirkungen untereinander sehr verschieden sind. Wie bereits früher gezeigt werden konnte³²⁾, lässt sich das Quellungswasser durch Einlegen gequollener Fäden in Alkohol leicht durch diesen ersetzen und auch der Alkohol kann auf dieselbe Weise durch Benzol oder andere Flüssigkeiten verdrängt werden. Man kann so durch entsprechende Reihenfolge jede beliebige Imbibition ausführen. Da zu erwarten ist, dass zurückbleibende Wasserspuren sich hier sehr störend auswirken können, wurde letzten Endes so vorgegangen, dass die Fäden zweimal in 96-prozentigen und schliesslich in absoluten Alkohol gebracht, dann in Toluol eine Stunde erwärmt und zum Schluss kurz aufgeköcht wurden. Die Methode des Erhitzens in Toluol ist auch in der Praxis allgemein gebräuchlich, um letzte Spuren Wassers in Textilfasern zu bestimmen. Dass dieser Weg auch bei unseren Objekten zum Ziele führt, konnte bei einem Versuch als Resultat erhalten werden, der noch in anderer Hinsicht wichtig ist und deshalb kurz beschrieben werden soll.

Isotrope Fäden mit verschiedenem Wassergehalt wurden zur Bestimmung ihres mittleren Brechungsindex nach der Immersionsmethode so lange in organische Flüssigkeiten wechselnden Lichtbrechungsvermögens eingelegt, bis unter dem Mikroskop nach dem Prinzip der Becke'schen Linie kein Unterschied zwischen Objekt und Flüssigkeit mehr zu bemerken war. Ein anderer Faden wurde auf dem oben beschriebenen Wege in Toluol erhitzt und dann mit einem geeigneten Flüssigkeits-

³²⁾ P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 82, 58 (1938).

gemisch imbibiert (keine Immersion), das ebenfalls seine Umrisse unter dem Mikroskop zum Verschwinden brachte. (Der Unterschied zwischen Immersion und Imbibition besteht darin, dass bei ersterer das Objekt von der Flüssigkeit bloss umhüllt, bei letzterer aber möglichst gleichmässig und vollständig durchdrungen sein soll). Aus den ersten zwei Zeilen der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass dieser Faden in seinem Brechungsindex mit dem über Phosphorpentoxyd getrockneten und durch Immersion gemessenen so gut wie übereinstimmt, ja, dass er sogar noch einen etwas höheren Wert zeigt, als dieser. Man kann diese Tatsache als Beweis dafür auffassen, dass man wirklich das gesamte Wasser als azeotropes Gemisch mit Toluol abdestillieren kann.

Tabelle 1.

	Gew.— % H ₂ O	q	Gemisch mit gleichem n	20 °D	n berechnet	
					$n = d_1 n_1 + d_2 n_2$	$n^2 = d_1 n_1^2 + d_2 n_2^2$
Imbibiert mit Gemisch, H ₂ O—frei	0,0	4,15	Anisöl Benzylalk.	1,5442		
Getrocknet über P ₂ O ₅	0,0	1,00	" "	1,5429		
Lufttrocken	9,14	1,15	Aethylenbromid Aethylenchlorid	1,5387	1,515	1,517
gequ. in gesätt. H ₂ O-Dampf, 18°	27,4	1,56	Xylol Cyclohexanol	1,4818	1,468	1,471
getrocknet und wieder gequ.	50,5	2,53	Aethylenchlorid Amylalkohol	1,4207	1,417	1,420
frisch gequollen	76,6	5,92	Amylalkohol Petroläther	1,3750	1,370	1,372

Der Hauptzweck dieses Versuches war jedoch, über die Aditivität der Brechungsindizes von Zellulose und Wasser genauere Auskünfte zu erhalten. Deswegen wurden Fäden verschiedenen Quellungsgrades vorbereitet und zwar:

- 1) Getrocknet über P₂O₅.
- 2) Lufttrocken.
- 3) Aufbewahrt in gesättigtem Wasserdampf bei 18°.
- 4) Getrocknet und in Wasser wieder aufgequollen.
- 5) Frisch gequollen.

Die gefundenen mittleren Brechungsindizes der Fäden sind in Tabelle 1 mit den Zahlen verglichen, die man erstens aus

einer linearen und zweitens nach der quadratischen Mischformel von Wiener erhält, die theoretisch besser begründet ist, als erstere. Als Brechungsindex der Zellulose wurde der gefundene Wert von 1,543, als der des Wassers 1,333 angenommen. Man sieht, dass bei stärker gequollenen Fäden experimentell nahezu die theoretischen Werte gefunden werden, während bei niedrigem Wassergehalt beträchtliche Abweichungen in der Richtung auftreten, dass sich das Wasser weniger bemerkbar macht, als zu erwarten ist. Diese Beobachtung ist in guter Uebereinstimmung mit Ergebnissen, die Frey-Wyssling²⁸⁾ durch analoge Versuche an hochorientierten Ramiefasern erhalten konnte. Da der höchste dort verwendete Quellungsgrad 1,32 beträgt, macht Frey-Wyssling die Beobachtung, dass am System RamieWasser der letztere Bestandteil gleichsam verschluckt wird und optisch so gut wie gar nicht zum Ausdruck kommt. Auf Grund von Tabelle 1 muss diese Feststellung wohl auf kleine Quellungsgrade unterhalb 2 eingeschränkt werden. Diese Abweichungen von der Wiener'schen Theorie können ihre Ursache beispielsweise in Veränderungen des Brechungsindex der an den Mizelloberflächen adsorbierten Wasserteilchen haben; bei Gegenwart grösserer Mengen Wasser fällt dann das abnormale Verhalten eines kleinen Prozentsatzes nicht so sehr ins Gewicht. Da aber die kleinsten Quellungsgrade, mit denen wir es in der Folge zu tun haben werden, knapp unterhalb 100 % liegen, können wir den eben besprochenen Versuch als weitere Stütze für die Anwendbarkeit der Wiener'schen Theorie an unseren Objekten betrachten.

Die Imbibition eines Fadens mit verschiedenen Flüssigkeiten kann auf zwei Wegen vor sich gehen. Entweder legt man ihn als ganzes der Reihe nach in die betreffenden Substanzen ein und wartet jeweils so lange, bis keine Aenderung in der Grösse der Doppelbrechung mehr zu beobachten ist, oder man schneidet den z.B. mit Toluol durchtränkten Faden in kleine Stückchen und „startet“ diese gleichzeitig in die verschiedenen Flüssigkeiten. Die erste Methode hat den Vorteil, dass man den Faden an seiner gleichen Stelle messen und so in der Bestimmung des Quellungsgrades nur geringe Fehler infolge Schwankung des Fadendurchmessers machen kann. Andererseits weiss man nie sicher, ob die neue Flüssigkeit die alte bereits vollständig verdrängen konnte und verliert durch die

²⁸⁾ M. Meyer und A. Frey-Wyssling, *Helv. Chim. Acta* 18, 1428 (1935).

Notwendigkeit langen Wartens viel Zeit. Die zweite Vorgangsweise erlaubt schnelleres Arbeiten, bringt aber Ungenauigkeiten in der Bestimmung von q mit sich; sie wurde bei den zu beschreibenden Vorversuchen verfolgt.

Als Imbibitionsflüssigkeiten fanden Verwendung ³⁴⁾:

1. Methylenjodid	1,740	14. Monochlorbenzol	1,522
2. α -Bromnaphthalin	1,659	15. Aethyljodid	1,510
3. α -Chlornaphthalin	1,630	16. Pseudocumol	1,505
4. Schwefelkohlenst.	1,620	17. Toluol	1,492
5. Chinolin	1,613	18. Cyclohexanol	1,465
6. Bromoform	1,596	19. Tetrachlorkohlenst.	1,458
7. o-Toluidin	1,570	20. Chloroform	1,444
8. Monobrombenzol	1,568	21. Aethylenchlorid	1,443
9. Anisöl	1,553	22. Amylalkohol	1,406
10. Nitrobenzol	1,550	23. Heptan	1,398
11. Benzylalkohol	1,535	24. Hexan	1,380
12. Aethylenbromid	1,533	25. Aceton	1,359
13. Nelkenöl	1,533	26. Aethylalkohol	1,360

Die ersten Versuche wurden so ausgeführt, dass die Imbibition direkt auf dem Wege über Alkohol vorgenommen wurde. Beim Uebergang von Wasser in Alkohol findet Entquellung statt, doch kann das Volumen beim Austausch des Aethylalkohols gegen eine andere Flüssigkeit noch weiter abnehmen. Man bemerkt aber, dass in den verwendeten anderen Alkoholen diese weitere Entquellung nicht mehr geschieht und kann so einen Unterschied verzeichnen, je nachdem die Fäden in Alkohole oder andere Flüssigkeiten gelegt werden. Das Auftreten verschiedener Quellungsgrade ist aber ein Schönheitsfehler, dadurch das Zustandekommen einer richtigen Wiener'scher Kurve von vornherein verhindert wird. Die E-Do ist dann nicht mehr für alle Kurvenpunkte dieselbe.

Deshalb wurde weiter der Versuch gemacht, nicht aus Aethylalkohol, sondern aus anderen Flüssigkeiten, wie Aceton, Aether und Petroläther die Durchträngung mit den unterschiedlichen Imbibitionsmitteln vorzunehmen, doch war es auf keinem dieser Wege möglich, beträchtliche Quellungsunterschiede in den Alkoholen einerseits und den übrigen Flüssigkeiten andererseits zu verhindern. Interessanterweise verhält sich hier das ver-

³⁴⁾ Diese Flüssigkeiten wurden uns z.T. durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Ir. C. J. Snijders jr. vom AKU-Laboratorium in Arnheim zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken wollen.

wendete o-Toluidin so wie die Alkohole, was wahrscheinlich auf den Einfluss der Aminogruppe zurückzuführen ist. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass auch Chinolin schwach quellende Wirkung zeigt, wenn es einen Nicht-Alkohol verdrängt.

Die geringsten Veränderungen im Quellungsgrad traten dann auf, wenn der „Start“ aus Toluol oder Xylol erfolgte, ganz zu verhindern waren sie nie. Wohl ist in den meisten Flüssigkeiten, reinen Kohlenwasserstoffen und Halogenderivaten, unter diesen Umständen weitgehende Volumskonstanz zu verzeichnen, doch ist dann wieder in den Alkoholen eine leicht quellende Wirkung festzustellen. Das Beispiel eines Vorversuches, ausgeführt durch Imbibition von Fadenstückchen mit 26 verschiedenen Flüssigkeiten, ausgehend aus Xylol, zeigt Figur 5.

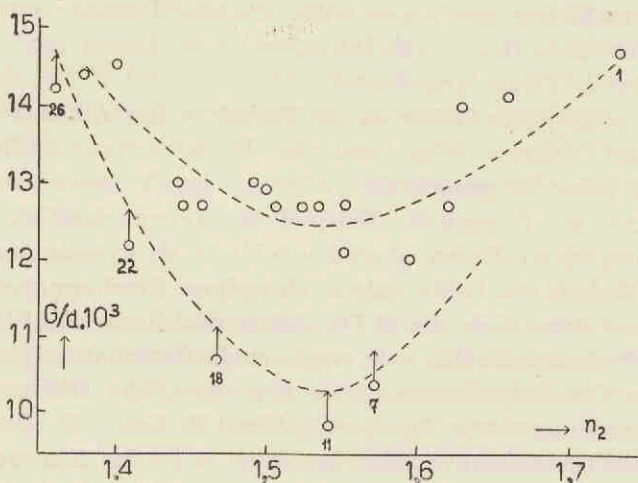


Fig. 5. Experimentelle G - D_0 eines orientierten Fadens als Funktion des Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit. Punkte der unteren Kurve: Alkohole und o-Toluidin. Die angegebenen Nummern haben Bezug auf S. 26.

Der Dehnungsgrad des Fadens betrug $\nu = 1,8$, was bei einem Quellungsgrad von 5,9 einem ν_t -Wert von etwa 3 entspricht. Es ergibt sich, dass von einer schönen und einheitlichen Kurve nicht viel zu bemerken ist, wenn man auch im allgemeinen den erwarteten Gang einer Wiener'schen Kurve nicht verkennen kann. Das Minimum liegt in der Gegend von $n_2 = 1,54$, was mit den Ergebnissen der Tabelle 1 übereinstimmt. Bei genauerer Betrachtung kommt man zu dem Schluss, dass mehr oder weniger deutlich zwei Kurven statt einer entstanden

sind, was durch die zwei strichlierten Linien ausgedrückt werden soll. Auf der tiefer liegenden Kurve bemerkt man die Alkohole, während alle anderen Punkte merklich höher zu liegen kommen. Diese Erscheinung ist wohl qualitativ damit in Uebereinstimmung, dass der Quellungsgrad bei den Alkoholpunkten höher ist, doch da die Volumsdifferenzen höchstens 5% betragen, kann man auf Grund von (6) zeigen, dass sie zu einer quantitativen Erklärung der Abweichungen nicht ausreichen. Wenn wir nämlich bedenken, dass der Faden eine Quellungsanisotropie von ungefähr 25 aufweist, können wir ihm ein f von etwa 0,85 zusprechen, ohne einen grossen Fehler dabei zu machen. Wir können dann von den experimentellen G-Do-Werten die genähert richtigen Grössen $f \cdot S$ abziehen und behalten so die wirksame E-Do des Fadens. Um 5% dieses Wertes etwa dürfen wir die Alkoholpunkte in die Höhe verschieben, um sie mit den übrigen Punkten vergleichbar zu machen; die so entstehenden neuen Lagen sind in der Figur durch Pfeile angedeutet.

Diese prinzipielle Differenz im Verhalten der Alkohole einerseits und nahezu aller anderen Flüssigkeiten andererseits trat bei jeder Vorgangsweise während der Versuche zu Tage und wird an folgendem Beispiel besonders deutlich. Wir imbibieren einen Faden abwechselnd mit Aethylenbromid und Benzylalkohol, die beide nahezu denselben Brechungsindex besitzen, so dass sich die S-Do dabei praktisch nicht ändern sollte. Trotzdem finden wir auch nach Berücksichtigung des geringen Quellungsunterschiedes eine deutliche Differenz der Doppelbrechungswerte in den beiden Medien, die durchaus reversibel beobachtet werden kann, so dass der Einwand, die beiden Flüssigkeiten könnten sich etwa nicht vollständig verdrängen, zunichte wird.

Man ist eben gezwungen, die vom Standpunkt der Einfachheit aus bedauerliche Tatsache zur Kenntnis zu nehmen, dass eine eindeutige Wiener'sche Kurve an den Hermans'schen Fäden bei Verwendung beliebiger Imbibitionsflüssigkeiten nicht aufzunehmen ist. Es muss daher versucht werden, eine Erklärung für diese Erscheinung zu finden und sich für weitere Versuche auf die eine oder andere Gruppe von Flüssigkeiten zu beschränken.

Wenn wir davon absehen, die Wiener'sche Theorie als für unsere Objekte unbrauchbar zu betrachten, bleibt, da zu viele Anhaltspunkte für ihre Gültigkeit sprechen, als einziger

Ausweg, die Schuld für die Unstimmigkeiten auf Abweichungen in der E-Do zu schieben. Wenn wir an der Hypothese festhalten, nach der sich die E-Do mit dem Mengenverhältnis zwischen kristalliner und amorpher Substanz ändern kann, so bedeutet dies, dass in unseren Fäden bei der Imbibition mit Alkoholen neue amorphe Substanz auf Kosten der Mizellen entstanden ist, verglichen mit den Verhältnissen in z.B. Toluol. Diese Vorstellung hat nichts gezwungenes an sich, wenn man sich an Hand der Figur 1 vergegenwärtigt, dass ein Quellungsmittel längs der amorphen Ketten im Gel vordringt und nirgends durch eine definierte Mizelloberfläche aufgehalten wird. Eine Flüssigkeit mit quellenden Eigenschaften wird dann im Mittel etwas tiefer in den Mizellkörper eindringen können, als eine Substanz, die zum Zellulosemolekül überhaupt keine Affinität zeigt. Es ist dann leicht denkbar, dass Alkohole auf Grund ihrer Hydroxylgruppe die Fähigkeit besitzen, zum Teil in die äusserste Schicht der Mizellen einzudringen und dadurch die E-Do der makroskopischen Fäden zu verringern. Eine Flüssigkeit mit stärkeren quellenden Eigenschaften, wie beispielsweise Wasser, müsste noch grössere Effekte in derselben Richtung ergeben, und es wird weiter unten gezeigt werden, dass dies tatsächlich der Fall ist.

Sobald man sich diese Auffassung zu eigen gemacht hat, lässt sich bei Betrachtung der Figur 5 nur der Schluss ziehen, Alkohole bei den beabsichtigten Versuchen für die Imbibition heranzuziehen. In dieser Gruppe von Flüssigkeiten wird die Zellulose vermutlich weitgehend gleiches Verhalten und somit eine gleichbleibende E-Do zeigen, eine Vermutung, die dadurch gestützt wird, dass sich durch die Alkoholpunkte im Diagramm tatsächlich eine vernünftige Wiener'sche Kurve legen lässt. Es erscheint eben vor allem wichtig, Flüssigkeiten mit wahrscheinlich gleich grosser Affinität zum Zellulosemolekül zu verwenden. Diese Konsequenz erfährt eine weitere Stütze dadurch, dass die Differenz zwischen dem durch die oberen Punkte (Figur 5) gebildeten Minimum und den anderen Punkten auch bei den stärkst gedehnten Fäden nur ein f von etwa 0,5 ergeben würde, was mit anderen experimentellen Ergebnissen durchaus im Widerspruch steht. Weiters ist es letzten Endes der Zweck solcher Messungen, Anhaltspunkte für die Rechnung mit wassergequollenen Objekten zu gewinnen und es ist wahrscheinlich, dass sich Alkohole eher wasserähnlich verhalten werden, als die übrigen Substanzen.

Da die meisten Alkohole niedrige Brechungsindizes aufweisen und daher Punkte am linken Ast der Kurve liefern, wurde noch das wegen seines hohen Brechungsvermögens interessante Methyljodid für die weiteren Versuche in Aussicht genommen. Seine Verwendung steht zwar mit dem eben gesagten nicht ganz in Einklang, da es zu den entquellenden Flüssigkeiten gehört, doch ist aus Figur 5 ersichtlich, dass sowohl beim linken, als auch beim rechten Kurvenast die beiden Flüssigkeitsgruppen sich wieder nahekommen. Das bedeutet im Sinne der entwickelten Hypothese, dass an den Enden der Kurve die Nichtalkohole keine wesentlich höhere E-Do des Zellulosegels hervorrufen, als die Alkohole. Eine Erklärung dieser Erscheinung kann im Augenblick nicht gegeben werden; man könnte daran denken, dass Dipolmoment oder Molekülvolumen eine Rolle spielen, doch kann es sich auch um einen blossen Zufall handeln.

B. Quantitative Experimente und ihre Auswertung.

Um die Prüfung der Grösse v_t unter möglichst verschiedenen Umständen vornehmen zu können, schien es zweckmässig, dazu zwei Materialien zu verwenden und dieselben in mehreren Quellungszuständen vorzudehnen. Es gelangten zur Anwendung:

- 1) Fäden, gesponnen aus Viskose mit 8% Zellulosegehalt;
- 2) Fäden, gesponnen aus Viskose mit 4% Zellulosegehalt.

Beide Arten von Fäden wurden als

- a) frisch gequollene Hydratzellulose
- b) getrocknete und wieder gequollene Hydratzellulose vorgedehnt. Die isotropen Fäden hatten folgende Quellungsgrade:

1a) $q = 5,98$

1b) $q = 2,36$

2a) $q = 9,75$

2b) $q = 2,58$.

Wegen der Verwendung von Alkoholen als Imbibitionsmittel war es hier nicht mehr nötig, die Fäden zuerst mit Toluol zu durchtränken, da beim Ersatz des einen Alkohols durch einen anderen keine Volumsänderung zu beobachten ist. Auch sind die Alkohole nie vollkommen wasserfrei zu erhalten, so dass es als genügende Entwässerung betrachtet wurde, die Präparate in absoluten Alkohol zu legen.

Mit jedem der plastisch vorgedehnten Präparate wurden die

folgenden Zustände durchlaufen:

1. Wasser.
2. Aethylalkohol abs.
3. Amylalkohol.
4. Cyclohexanol.
5. Benzylalkohol.
6. Methylenjodid.
7. Wasser (über Aceton).
8. Lufttrocken.

Die Vorgangsweise war derart, dass die ganzen Fäden der Reihe nach in die verschiedenen Flüssigkeiten gelegt wurden. In jedem Zustand wurde jeweils so lange gewartet, bis keine Aenderung der Doppelbrechung mehr auftrat, wozu nie mehr als 12 Stunden notwendig waren. Infolge des beträchtlichen Quellungsgrades der Fäden (über $q = +2$) können die Flüssigkeiten relativ schnell austauschen. In jedem Zustand wurden Doppelbrechung und Dicke des Fadens unter dem Mikroskop gemessen, und zwar immer an derselben Stelle des Präparats.

Um die Messung der Doppelbrechung im monochromatischen Licht vornehmen zu können, wurden an den Enden der Fäden Keile angeschnitten, an denen man die Zahl der auftretenden Ordnungen mit grosser Deutlichkeit ablesen konnte. Die Bruchteile der Gangunterschiede über den ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge wurden durch Einschieben geeichter Gipsplättchen kompensiert, wodurch die Messungen bis auf ein Achtel der Wellenlänge genau möglich waren; diese Genauigkeit ist in Anbetracht anderer, nicht unbedeutender Fehlerquellen vollständig hinreichend. Zur Verwendung gelangte gelbes Natriumlicht der Wellenlänge $\lambda = 5,90.10^{-5}$ cm.

Die Hauptfehlerquelle bei allen Messungen ist die Bestimmung des Quellungsgrades. Da die Dicke der Fäden innerhalb $\pm 5\%$ Schwankungen aufweist und der Fadenquerschnitt nie ideal kreisförmig wird, muss man bei der Berechnung des Quellungsgrades aus einer Dickenmessung mit einem möglichen Fehler von 10% rechnen. Dadurch, dass man die Messung der Dicke immer an derselben Stelle des Fadens vornimmt, wird dieser Fehler zwar weitgehend beseitigt, doch können sich Ablesefehler (Schätzung von Bruchteilen der Skalateilstriche im Okular) und Abweichungen vom kreisförmigen Querschnitt der Fäden bei der Berechnung von Quellungsänderungen immerhin als $2-3\%$ Fehler auswirken. Welche Folgen dieser

Umstand auf die Auswertung der gefundenen Zahlen haben muss, wird an Ort und Stelle gezeigt werden.

Da die vier Versuchsreihen in genau der gleichen Weise durchgeführt wurden, genügt es hier wohl, die experimentellen Daten und deren Auswertung an einem einzigen Beispiel ausführlich in Zahlen und allen Einzelheiten wiederzugeben. Wir wählen dazu willkürlich die Reihe 2a, frisch gequollene Fäden aus 4%-Viskose, deren q im Ausgangszustand gleich 10 war. Tabelle 2 bringt die in den einzelnen Zuständen gemessenen Dicken und Doppelbrechungen, letztere bereits als spezifische G -Do umgerechnet. Die Vordehnungen der Fäden sind gleichfalls angeführt.

Tabelle 2.

		a	b	c	d	e	f	g
	Dehnungsgrad	1,94	1,84	1,72	1,60	1,47	1,29	1,06
1. Wasser	Dicke (10^{-4} cm) spez. $G-D0 \cdot 10^3$	524	586	662	711	759	854	945
		8,28	5,77	4,23	3,11	2,42	1,38	0,31
2. Aethyl- alkohol	d	480	544	607	665	719	810	908
	$G/d \cdot 10^3$	9,20	6,35	4,61	3,43	2,46	1,46	0,28
3. Amyl- alkohol	d	476	543	605	664	719	806	905
	$G/d \cdot 10^3$	8,05	5,56	3,99	2,88	2,15	1,23	0,19
4. Cyclo- hexanol	d	476	544	605	662	716	804	902
	$G/d \cdot 10^3$	6,48	4,27	3,03	2,12	1,44	0,83	0,13
5. Benzyl- alkohol	d	479	541	605	649	740	823	904
	$G/d \cdot 10^3$	5,85	3,81	2,68	1,78	1,23	0,64	0,07
6. Methylen- jodid	d	435	388	546	605	649	740	823
	$G/d \cdot 10^3$	11,50	8,30	6,20	4,26	3,41	1,99	0,45
7. Wasser	d	519	575	644	697	739	834	925
	$G/d \cdot 10^3$	8,24	6,02	4,35	3,28	2,50	1,41	0,32
8. Luft- trocken	d	252	265	276	292	316	360	455
	$G/d \cdot 10^3$	27,4	23,9	20,6	16,4	13,0	7,6	1,6

Als wichtiges Ergebnis kann zunächst die Tatsache verzeichnet werden, dass die in Wasser gemessenen Zahlen, sowohl was Dicke, als auch was Doppelbrechung betrifft, am Beginn und Ende der Reihe bei allen Fäden gut übereinstimmen.

Daraus ergibt sich, dass die Durchtränkungen 2.—6. wohl keine bleibenden Veränderungen von Bedeutung in der Gelstruktur hinterlassen haben, eine Tatsache, die uns für alle kommenden Betrachtungen festen Boden unter den Füßen verleiht. Weiters sieht man aus den Werten des Durchmessers, dass die Quellungsgrade beim Uebergang von Wasser in Aethylalkohol um etwa 15—20% abnehmen, aber in den weiteren Alkoholen praktisch konstant bleiben. Eine nochmalige Entquellung findet beim Einlegen in Methylenjodid statt und zwar wird q abermals um etwa 20% niedriger. In Wasser quellen die Fäden dann wieder auf ihr ursprüngliches Volumen auf.

Trägt man die Doppelbrechungswerte der Tabelle 2 gegen den Brechungsindex des Imbibitionsmittels auf, so entsteht eine Schar von Wiener'schen Kurven, dargestellt in Figur 6. Eine Kurve entspricht jeweils einer senkrechten Reihe in Tabelle 2. Bei den Punkten Wasser und Methylenjodid ist durch kleine Striche angedeutet, wohin sie zu liegen kommen, wenn man sie nach Gleichung (6) auf den Quellungsgrad der Alkohole umrechnet. Für kleinere Dehnungsgrade liegen die ganzen Kurven tiefer, weil die E-Do noch weit von ihrem Endwert entfernt ist, und ausserdem ist ihre Krümmung geringer, weil nur kleinere Anteile der S-Do sich der E-Do überlagern.

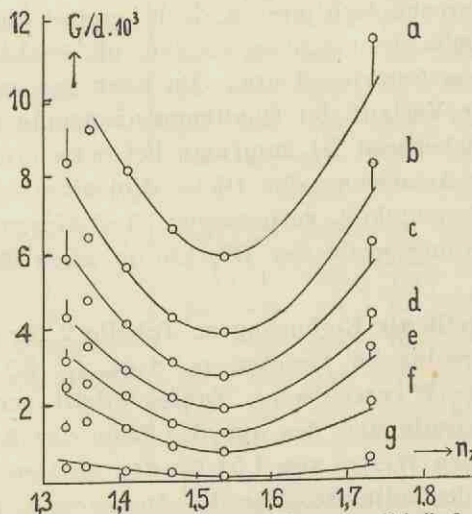


Fig. 6. Reihe Wiener'scher Kurven aus Tabelle 2. Die Bezeichnung der Vordehnungen durch Buchstaben korrespondiert mit derjenigen der Tab. 2.

Nun kann man daran gehen, die rechnerische Zerlegung in S-Do und E-Do vorzunehmen und zunächst aus der S-Do das

f zu bestimmen. Wie schon beschrieben, muss dies deshalb aus der reinen S-Do geschehen, weil in den E-Do-Werten immer beide Unbekannten auf einmal enthalten sind.

Die Vorgangsweise ist so, dass man von der gefundenen G-Do die auftretende E-Do abzieht. Letztere erhält man aus dem Minimum der betreffenden Kurve, doch muss man hierbei auf allfällige Unterschiede im Quellungsgrad achten. Da die Doppelbrechung des Minimums durch $f \cdot \frac{E}{q}$ gegeben ist, der betrachtete Kurvenpunkt aber einen Quellungsgrad von q' aufweisen kann, muss die Doppelbrechung im Zustand 5. mit dem Faktor $\frac{q}{q'}$ multipliziert werden. Die so erhaltene Zahl subtrahiert man von der experimentellen G-Do und die Differenz ist nach (6) f.S. Sie wird durch die nach Wiener berechnete S-Do dividiert und der Quotient gibt definitionsgemäss das gesuchte f.

Man sieht, dass man ohne Kenntnis der Quellungsgrade in jedem einzelnen Zustand nicht rechnen kann. Für den wasserquollenen Faden kann q aus der Aenderung von Länge und Dicke während der Deformation aus dem bekannten Anfangswert leicht berechnet werden; bei den weiteren Quellungen und Entquellungen kann man wohl die Durchmesser der Fäden auf etwa 1% genau mikroskopisch messen, doch bereitet die Feststellung geringer Längenänderungen an kleinen, oft leicht gekrümmten Fadenstückchen Schwierigkeiten. Da aber aus vielen anderen Versuchen der Verlauf der Quellungsanisotropie mit der Dehnung empirisch bekannt ist, kann man bei bekanntem Dehnungsgrad aus der Aenderung der Dicke diejenige der Länge mit genügender Genauigkeit vorhersagen. Auf diesem Wege kann man die Quellungsgrade der Objekte in allen Zuständen berechnen.

Tabelle 3 stellt als Ergänzung zu Tabelle 2 für die Zustände 1.—6. die berechneten Grössen q , $S_{\text{(Wiener)}}$, $f.S_{\text{(exper.)}}$ und f zusammen. Die Wiener'schen Zahlen erhält man auf Grund der Quellungsgrade und des aus der Lage der Kurvenminima wahrscheinlichen Wertes von 1,54 für den mittleren Brechungsindex der Hydratzellulose. Für die Zustände 5. und 8. (Benzylalkohol und lufttrocken) wurde für die S-Do der Wert Null angenommen; 5. stellt ja das Kurvenminimum dar und die 10% Wasser im lufttrockenen Faden kann man in erster Näherung vernachlässigen, da gezeigt werden konnte, (Tabelle

1), dass sich kleine Mengen Wasser in den Objekten auf optischem Wege nur schwach manifestieren. In den Zuständen 5. und 8. tritt demnach praktisch reine E-Do auf und es sollte möglich sein, die Zahlen durch blosse Berücksichtigung des Quellungsgrades ineinander umzurechnen; dies wird weiter unten in Tabelle 4 versucht.

Tabelle 3.

		a	b	c	d	e	f	g
1. Wasser	q	5,32	6,32	7,55	8,10	8,45	9,40	9,60
	S.10 ³ (theor.)	4,7	4,15	3,48	3,2	3,05	2,65	2,55
	f.S.10 ³ (gef.)	3,43	2,60	1,89	1,67	1,37	0,78	0,24
	f	0,73	0,63	0,57	0,52	0,45	0,28	0,09
2. Aethyl- alkohol	q	4,45	5,25	6,35	6,85	7,2	8,9	9,1
	S.10 ³ theor.)	3,98	3,58	3,08	2,87	2,73	2,08	2,03
	f.S.10 ³ (gef.)	3,40	2,54	1,93	1,65	1,23	0,82	0,21
	f	0,85	0,71	0,63	0,58	0,45	0,39	0,10
3. Amyl- alkohol	q	4,4	5,25	6,35	6,85	7,2	8,85	9,05
	S.10 ³ (theor.)	2,2	2,08	1,85	1,78	1,68	1,38	1,35
	f.S.10 ³ (gef.)	2,14	1,80	1,31	1,10	0,92	0,59	0,12
	f.	0,97	0,87	0,71	0,62	0,55	0,43	0,09
4. Cyclo- hexanol	q	4,4	5,25	6,35	6,85	7,2	8,85	9,05
	S.10 ³ (theor.)	0,6	0,57	0,53	0,5	0,5	0,4	0,4
	f.S.10 ³ (gef.)	0,57	0,46	0,36	0,34	0,21	0,19	0,06
	f	0,90	0,81	0,68	0,68	0,42	0,47	0,15
5. Benzyl alkohol	q ₁	4,45	5,25	6,35	6,85	7,2	8,85	9,05
6. Methylen- jodid	q	3,65	4,25	5,05	5,35	5,6	6,8	6,9
	S.10 ³ (theor.)	4,5	4,13	3,75	3,6	3,48	2,97	2,93
	f.S.10 ³ (gef.)	4,37	3,60	2,83	1,98	1,83	1,15	0,36
	f	0,97	0,87	0,75	0,55	0,52	0,39	0,12

Bei Betrachtung von Tabelle 3 bezüglich der darin enthaltenen f-Werte muss leider festgestellt werden, dass die erwünschten einfachen Verhältnisse auch bei Verwendung von Alkoholen und Wasser allein nicht vorzuliegen scheinen, da die gleiche Art der Auswertung nicht bei allen durchlaufenen

Zuständen dasselbe f ergibt. Die Fäden in Wasser liefern kleinere Zahlen, als die in Aethylalkohol, und diese wieder kleinere, als die Versuche in den anderen vier Flüssigkeiten, deren Resultate man allerdings als miteinander übereinstimmend bezeichnen kann. Diese Verhältnisse äussern sich schon in Figur 6, wo besonders die Wasserpunkte ganz deutlich unterhalb ihrer Kurven zu liegen kommen. Die Frage, ob diese Abweichungen durch experimentelle Ungenauigkeiten bedingt sein können, muss verneint werden, da die Unterschiede überall und in allen vier Reihen denselben Gang aufweisen. Bevor wir aber daran gehen wollen, diese auffälligen Tatsachen zu diskutieren und möglichst erklären zu wollen, ist es hier am Platze, die Ungenauigkeiten aufzuzeigen, die sich aus der Unmöglichkeit einer fehlerlosen Bestimmung des Quellungsgrades zwangsläufig ergeben. Wohl bleiben die eben besprochenen Unterschiede zwischen den f -Werten davon in ihrem Prinzip unberührt, da sie deutlich immer in derselben Richtung liegen, doch muss man sich darüber klar sein, dass die Zahlen von kleinen Versuchsfehlern nicht unbedeutend beeinflusst werden und muss untersuchen, wie gross diese Ungenauigkeiten werden können.

Zu diesem Zwecke muss man noch einmal Gleichung (6) betrachten. Sie weist auf der rechten Seite zwei Glieder auf, in deren einem der Quellungsgrad steht, und aus deren anderem das f berechnet wird. Man kann nun leicht zeigen, dass sich kleine Fehler im Quellungsgrad von etwa 3% bei der Bestimmung von f viel stärker auswirken, wenn das Glied $f \cdot S$ klein ist gegen $\frac{f \cdot E}{q}$. Nehmen wir als Beispiel Faden a in Cyclohexanol, dann rechnen wir:

$$\frac{G}{d} - \frac{f \cdot E}{q} = f \cdot S \quad (6)$$

$$6,48 \cdot 10^{-3} - 5,91 \cdot 10^{-3} = 0,57 \cdot 10^{-3} .$$

Ändern wir nun das Glied $\frac{f \cdot E}{q}$ bloss um 2%, so entsteht:

$$6,48 \cdot 10^{-3} - 6,028 \cdot 10^{-3} = 0,452 \cdot 10^{-3} ,$$

also eine Zahl, die um 20% von der vorigen verschieden ist. In Amylalkohol, wo die S -Do höhere Werte erreicht, wirken sich 2% Fehler bei q immerhin noch um 8% bei f aus. Wir wollen daher später beim Vergleichen der f -Werte auf Mittelbildung zwischen den genähert übereinstimmenden Zahlen in Amylalkohol, Cyclohexanol und Methylenjodid verzichten und

nur die f -Werte aus Amylalkohol berücksichtigen, da diejenigen aus Cyclohexanol mit zu grossen Fehlern behaftet sein können und Methylenjodid unter allen Alkoholen von vornherein ein Aussenseiter ist.

Wir kehren nun wieder zu der Frage zurück, worauf die in Tabelle 3 bei der Rechnung entstehenden Unterschiede zwischen den f -Werten in Wasser, Aethylalkohol und Amylalkohol als Vertreter der übrigen Flüssigkeiten zurückzuführen sein dürften. Bisher konnte noch nie gezeigt werden, dass Quellungsänderungen wesentlichen Einfluss auf die Teilchenorientierung ausüben und in diesem Sinne spricht auch die weiter unten folgende Tabelle 4. Man muss demnach für alle durchlaufenen Zustände dasselbe f fordern; findet man dies nicht, so hat man es eben mit Abweichungen von einer einfachen und eindeutigen Wiener'schen Kurve zu tun. Es wurde aber schon auf Seite 29 gezeigt, dass man trotz solcher Abweichungen die Anwendbarkeit der Wiener'schen Theorie als Axiom aufrecht erhalten kann, wenn man die nicht unwahrscheinliche Annahme trifft, dass die charakteristische E -Do der Objekte in verschiedenen Flüssigkeiten ungleich gross werden kann. Danach muss man Änderungen von E nicht nur im Verlauf der Dehnung, sondern auch bei Variation des Imbibitionsmittels erwarten.

Im Zuge der weiter oben entwickelten Gedankengänge muss man sich vorstellen, dass Wasser als Quellungsmittel tiefer in die äusseren Teile der Mizellen einzudringen und so den kristallisierten Anteil der Zellulose weiter zu verringern vermag, als es die Alkohole im Stande sind; in Uebereinstimmung mit dieser Vorstellung sind auch die Quellungsgrade in Wasser höher, als in organischen Flüssigkeiten, unter denen die Alkohole schon eine besonders bevorzugte Stellung durch ihre schwach quellenden Eigenschaften einnehmen. Auf Grund dieser Hypothese erklären sich dann die niedrigeren f -Werte der Wasserpunkte daraus, dass es falsch ist, bei ihnen mit der E -Do des Kurvenminimums zu rechnen, sondern dass man ein kleineres E einsetzen müsste; bei einer solchen Vorgangsweise würden dann tatsächlich höhere Werte für f zustande kommen.

Man sieht also, dass die letzterwähnten Unterschiede zwischen den f -Werten, gewonnen aus Zustand 1. einerseits und aus den Alkoholen (mit Ausnahme des Aethylalkohols) andererseits, qualitativ offenbar auf dasselbe Phänomen zurückgeführt werden können, das auch das Zustandekommen einer glatten Wiener'schen Kurve in Figur 5 verhindert. Als Er-

klärung für diese Erscheinungen soll zusammenfassend die Hypothese zur Diskussion gestellt werden, dass bei Quellung in verschiedenen Flüssigkeiten das Mengenverhältnis zwischen amorpher und kristalliner Zellulose nicht unverändert bleibt und dadurch auch das optische Verhalten der makroskopischen Objekte beeinflusst wird.

Worauf die Mittelstellung des Aethylalkohols zurückzuführen sein mag, kann nicht ohne weiteres gesagt werden; es könnte sein, dass sie in seiner Wasserähnlichkeit infolge der Kürze der Paraffinkette begründet ist, man könnte aber auch geringe Spuren Wassers, die trotz der Absolutierung über Kalziumoxyd immer zurückbleiben, dafür verantwortlich machen. Eine gedankliche Schwierigkeit bleibt dann aber auf jeden Fall die Tatsache, dass die Quellungsgrade in Aethylalkohol nicht grösser sind, als die in den anderen Alkoholen.

So viel sei zunächst über die Auswertung der experimentellen Zahlen gesagt; sämtliche, am Beispiel der Reihe 2a bis jetzt besprochenen Erscheinungen treten in vollständiger Analogie auch an den drei übrigen Reihen zu Tage, so dass deren Zahlen für f in der gleichen Vorgangsweise und mit denselben Unterschieden und diskutierten Unsicherheiten wie in 2a erhalten wurden. Wir können uns daher weiterhin darauf beschränken, bei den anderen drei Reihen lediglich die gefundenen f -Werte in Tabellen und Diagrammen wiederzugeben, ohne dort das gesamte experimentelle Material anzuführen.

C. Die Prüfung der Grösse v_t als Parameter der Orientierung.

Der Weg, auf dem v_t mit dem experimentellen Dehnungsgrad v hinsichtlich seiner Brauchbarkeit als alleiniges Mass für eine vorliegende Orientierung verglichen werden soll, liegt auf der Hand: Man trägt die massgebenden Orientierungsgrössen einmal gegen v und dann gegen v_t auf und untersucht, welche Methode das einheitlichere Resultat ergibt. Im vorliegenden Fall ist f die interessierende Orientierungsgrösse und gerade diese Zahlen sind mit beträchtlichen Unsicherheiten verbunden. Glücklicherweise ist die absolute Grösse der f -Werte für unsere Zwecke weniger von Belang, da wir allein ihren Verlauf mit der Dehnung verfolgen wollen und dieser Verlauf

aus den Experimenten mit genügender Sicherheit zu entnehmen ist. Ohne zunächst eine Entscheidung zwischen den f -Werten aus Wasser oder denen aus Amylalkohol treffen zu wollen, werden wir die beabsichtigte Prüfung getrennt für beide vornehmen und sehen, dass sie zu demselben Resultat führen. Zunächst sei das Material aus 8% Viskose, also die Reihen 1a und 1b, besprochen. Figur 7 zeigt die Diagramme, die entstehen, wenn man f gegen v aufträgt.

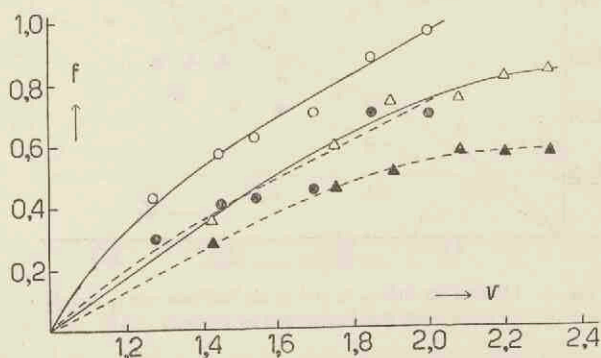


Fig. 7. f -Werte der Reihen 1a und 1b als Funktion des experimentellen Dehnungsgrades v . ○, ●: Reihe 1a; △, ▲: Reihe 1b. Weisse Punkte: f aus Zustand Amylalkohol, schwarze Punkte: f aus Zustand Wasser.

Schwarze Punkte sind aus Zustand 1. (Wasser) errechnet, weisse aus Zustand 3. (Amylalkohol). Kreise bedeuten frisch gequollene Fäden (1a), Dreiecke wieder gequollene (1b). Man sieht deutlich, dass die Kurven der wieder gequollenen Fäden langsamer ansteigen, als die der frisch gequollenen, gleichgültig, ob man nun schwarze oder weisse Punkte betrachtet. Diese Tatsache ist in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen aus Quellungsanisotropie- und Kraftdiagrammen.

Jedem v entspricht nun ein bestimmtes v_p , das man experimentell bestimmen kann. (Siehe Seite 9). Für verschiedene Arten von Fäden wurde dies schon früher bei Messungen der Quellungsanisotropie durchgeführt und so erhält man Kurven, aus denen man leicht v_t als Funktion von v ablesen kann. Eine Auswahl solcher Diagramme ist an anderer Stelle wiedergegeben.³⁵⁾

Trägt man jetzt die Punkte der Figur 7 statt gegen v , gegen v_t auf, so entsteht Figur 8, in der die Bezeichnungen der

³⁵⁾ P. H. Hermans, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1939; P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. 1939. (In Vorbereitung)

Punkte aus Figur 7 beibehalten sind. Trotz der nicht unbedeutenden Streuungen, die, wie gesagt, vor allem auf die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Quellungsgrades zurückzuführen sind, ist deutlich zu sehen, dass Kreise und Dreiecke gleicher Farbe nunmehr unbedingt das Bestreben haben, eine

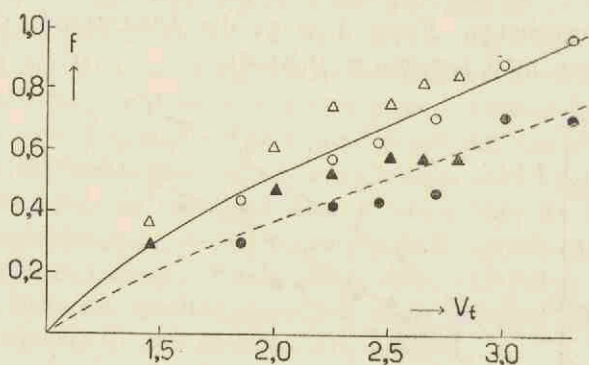


Fig. 8. f -Werte der Reihen 1a und 1b als Funktion von v_t . Bezeichnungen der Punkte wie in Figur 7.

definierte Kurve zu bilden, wie auch aus den früher erwähnten Versuchen nach anderen Methoden zu erwarten war. Zwar sieht es so aus, als ob die Dreiecke jeweils ein wenig zu weit links lägen, doch ist auch hierfür eine Erklärung vorhanden. Der Faden, den man durch Trocknen und Wiederaufquellen eines isotropen Objekts erhält, ist nicht mehr ganz isotrop, sondern weist bereits eine mässige Orientierung in der Richtung der Fadenachse auf, bevor er noch einer Dehnung unterworfen wird. Dieser Effekt ist quantitativ noch nicht genügend untersucht, qualitativ jedoch mit Sicherheit festgestellt; er dürfte mit der nicht in allen Fadenteilen gleich schnellen Trocknung zusammenhängen. Die Folge davon ist, dass die an wiedergequollenen Fäden gemessenen Werte für v und somit auch die für v_t alle ein wenig zu klein sind, um die dazugehörigen Orientierungen richtig beschreiben zu können, so dass eigentlich ihre Punkte in den Figuren weiter rechts zu liegen kämen. Dann fallen sowohl die weissen, als auch die schwarzen Punkte viel deutlicher auf je eine Kurve.

Genau dasselbe Bild ergibt sich, wenn man die Reihen für Fäden aus 4% Viskose betrachtet. Es sei daher lediglich die der Figur 8 analoge Figur 9 wiedergegeben, deren durch Kreise bezeichnete Punkte auch in Tabelle 3 enthalten sind.

Die Streuungen müssen wir wieder als unvermeidlich betrach-

ten und uns die Dreiecke ein wenig nach rechts verschoben denken. Es ist dann zweifellos, dass auch hier gut definierte $f-v_t$ -Diagramme entstehen. Selbverständlich darf man für

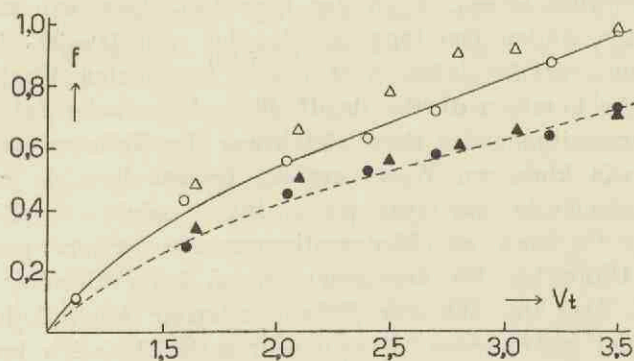


Fig. 9. f -Werte der Reihen 2a und 2b als Funktion von v_t . Bezeichnung der Punkte wie in Fig. 7.

ein gegebenes Material nur eine einzige Kurve erwarten und es treten bloss deshalb zwei solche in den Figuren 8 und 9 auf, weil wir es absichtlich unterlassen haben, vor der Prüfung der v_t -Vorstellung eine mehr oder minder willkürliche Entscheidung zwischen den f -Werten aus Wasser und denen aus den Alkoholen zu treffen. Es ist aber gleichgültig, welche Punktreihe uns schliesslich wahrscheinlicher vorkommen mag: In beiden Fällen zeigt es sich, dass die aus Doppelbrechungsmessungen abgeleitete Orientierungsgrösse f in ihrem Verlauf mit Quellungsanisotropie und Festigkeit insofern übereinstimmt, als auch hier der Parameter v_t die richtige Beurteilung der hervorgerufenen Orientierung zulässt. Die Brauchbarkeit von v_t wird also durch eine weitere empirische Tatsache gestützt und es wird immer wahrscheinlicher, dass dieser gleichsam zufällig auf experimentellem Wege entdeckten Grösse eine tiefere physikalische Bedeutung zugrunde liegt.

Es bleibt noch übrig, zu überlegen, ob man den kleineren oder den grösseren Zahlen für f mehr Vertrauen schenken soll. Geht man von der entwickelten Hypothese aus, dass Unterschiede in der E-Do die scheinbare Differenz der f -Werte zur Folge haben, so kommt man zu dem Schluss, dass immer das grössere f aus Amylalkohol zutreffen wird. Denn es ist sehr wahrscheinlich, dass Amyl- und Benzylalkohol bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Zellulose gleichwertig sind, so dass bei

der Imbibition mit diesen beiden Flüssigkeiten dieselbe E-Do erwartet werden kann. Eine solche Aehnlichkeit im Verhalten ist bei dem Flüssigkeitspaar Wasser-Benzylalkohol viel weniger vorauszusetzen. Auch der Umstand, dass man an stark gedehnten Fäden Quellungsanisotropien von $Q = 30-40$ messen kann, spricht dafür, dass f dem maximalen Wert von 1 sehr nahe kommen dürfte, da die Theorie so hohe Zahlen erst bei sehr weitgehender Parallelrichtung der Teilchen gestattet. Gegen die kleineren Werte spricht ferner, dass sie mit den verhältnismässig geringen Grenzwinkeln nicht im Einklang stehen, die man an Röntgendiagrammen extrem gedehnter Fäden beobachtet.³⁶⁾ Zusammenfassend kann hierüber gesagt werden, dass die aus dem Flüssigkeitspaar Amylalkohol-Benzylalkohol gewonnenen f -Werte sehr wahrscheinlich innerhalb der Fehlergrenzen richtig sind, dass also die weissen Punkte und Dreiecke in den Figuren 8 und 9 zu Recht bestehen bleiben. Man muss sich aber immer dessen bewusst sein, dass die vorliegenden Experimente noch nicht dazu ausreichen, um als strenger Beweis für diese Auffassung gewertet zu werden.

D. Betrachtungen über die Eigendoppelbrechung der Fäden.

Auf Seite 34 wurde gezeigt, dass man in den Zuständen 5. und 8., Benzylalkohol und lufttrocken, keine S-Do zu berücksichtigen braucht und die gemessenen Doppelbrechungen bloss als $\frac{f \cdot E}{q}$ auffassen darf. Wegen der vorhandenen Ordnung in kleinen Bereichen ist es wahrscheinlich, dass der Trocknungsvorgang keine beträchtliche Orientierungsverbesserung zur Folge hat, so dass man versucht ist, die spezifische Doppelbrechung in Zustand 5. durch Multiplikation mit q in diejenige von 8. umzurechnen. Dies geschieht in Tabelle 4: Für alle vier Versuchsreihen sind die Zahlen für die spezifische Doppelbrechung der lufttrockenen Fäden wiedergegeben und mit den aus 5. berechneten verglichen; ausserdem sind die Vordehnungen und die Quellungsgrade der Objekte in Benzylalkohol angeführt.

³⁶⁾ An Diagrammen trocken gedehnter Fäden wurden durch Photometrierung Grenzwinkel von etwa 30° gefunden, was einem f von 0,85 entspricht. (Siehe P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. 88, 68 (1939). Mit freiem Auge kann man sehen, dass durch nasse Dehnung noch bessere Orientierungen der Diagramme erhalten werden.

Tabelle 4.

1	a	Vordehnung v	2.00	1.85	1.70	1.55	1.45	1.28	
		G/d.10 ³ gefunden	34.0	31.05	26.6	20.0	18.2	13.8	
		„ berechnet	36.0	31.0	25.6	16.9	15.1	9.9	
		q in Benzylalk.	1.9	2.2	3.0	3.55	3.4	3.75	
	b	Vordehnung v	2.32	2.20	2.08	1.90	1.75	1.43	
		G/d.10 ³ gefunden	31.7	26.8	24.9	22.7	16.8	7.55	
		„ berechnet	32.4	27.6	24.5	22.3	15.6	8.25	
		q in Benzylalk.	1.8	1.95	2.0	2.05	2.3	2.2	
2	a	Vordehnung v	1.94	1.84	1.72	1.60	1.47	1.29	1.06
		G/d.10 ³ gefunden	27.4	23.9	20.6	16.4	13.0	7.6	1.6
		„ berechnet	26.0	20.0	17.0	12.4	8.9	5.7	0.6
		q in Benzylalk	4.45	5.25	6.35	6.85	7.2	8.85	9.05
	b	Vordehnung v	2.67	2.40	2.23	2.08	1.83	1.50	
		G/d.10 ³ gefunden	27.3	26.3	20.5	17.3	13.4	5.7	
		„ berechnet	30.2	28.2	19.5	16.6	12.1	5.3	
		q in Benzylalk.	2.6	2.7	2.9	3.1	2.9	2.8	

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Rechnungen zu vernünftigen Resultaten führen; innerhalb gewisser Grenzen kann man die Doppelbrechung der trockenen Fäden vorhersagen. Diese Grenzen betragen zwar in einigen Fällen bis zu 20 % der Werte, doch kann man aus der Art und dem Gang der Abweichungen wieder einen Hinweis auf die Richtigkeit der Hypothese ableiten, nach der man unter der E-Do der Zellulose immer einen Mittelwert der Komponenten kristallisierter und amorpher Anteile zu verstehen hat.

Bei den Reihen 1b und 2b ist recht gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment festzustellen. In 1a gibt die Rechnung für grosse Dehnungsgrade etwas zu hohe, für geringe Dehnungen abnehmend zu niedrige Werte, ein Bild, das man in seinem Verlauf auch in Reihe 2a wiederfindet, nur dass dort schon bei hohen Dehnungen zu kleine Zahlen berechnet werden. Eine sinnvolle Erklärung für diese Abweichungen findet man, wenn man die Quellungsgrade in Benzylalkohol betrachtet. Man sieht dann, dass sich gequollener und lufttrockener Zustand dort richtig ineinander umrechnen lassen, wo der Quellungsgrad in Benzylalkohol nicht mehr als etwa 2 betrug, dass aber die Rechnung zu niedrige Zahlen ergibt, wenn die Objekte um beträchtlich mehr als 100 % gequollen

waren. In Uebereinstimmung mit dem früher gesagten hiesse das, dass beim Trocknen eines gequollenen Fadens Teile der amorphen Substanz kristallisieren, dadurch das Mengenverhältnis zugunsten der Mizellen verschieben und so ein Grösserwerden der mittleren charakteristischen E-Do hervorrufen. Dann müsste eigentlich auch bei der Trocknung nur 100% gequollener Fäden das Experiment grössere Werte liefern, als die umgerechneten Zahlen, doch darf man nicht vergessen, dass der lufttrockene Faden immerhin noch etwa 10% Wasser enthält und daher genau genommen auch noch als gequollen betrachtet werden muss. Das heisst, dass man einen Fehler macht, wenn man die Doppelbrechung in Zustand 5. mit q_5 multipliziert, da der richtige Faktor q_5/q_8 wäre. Dann ergibt die Umrechnung auch bei schwächer gequollenen Fäden in der Tat etwas zu niedrige Werte. Da aber nicht genügend sicher ist, dass sich geringe Mengen Wasser in ihrer quellenden Wirkung ebenso stark wie grössere auswirken, (in Analogie zu den optischen Befunden Frey-Wysslings und der Tabelle 1), ist es prinzipiell besser, nicht quantitativ mit ihnen zu rechnen, sondern bloss zu zeigen, dass sich ihre Berücksichtigung befriedigend auswirken würde.

In Tabelle 4 kann man auch zeigen, dass aus den Experimenten keine Konstante für E abgeleitet werden kann, sobald man Fäden verschiedener Herstellungsweise oder verschiedenen Quellungsgrades für die Auswertung heranzieht. Erstens sind die Zahlen der Reihen 2 durchwegs niedriger als die der Reihen 1 und zweitens bedeuten die Doppelbrechungswerte alle f.E, sind aber zum Teil für ein und dasselbe Präparat verschieden, wenn in 5. und 8. erhebliche Quellungsunterschiede auftreten, obwohl man dort dasselbe f fordern muss.

Interessant ist noch zu wissen, ob sich E auch mit fortschreitender Dehnung ändert. Zugleich will man näheres darüber erfahren, wie gross etwa an regenerierter Zellulose die E-Do bei idealer Orientierung werden kann, obwohl auch hier durch Materialunterschiede wechselnde Ergebnisse zu erwarten sind. Für diese Ueberlegungen wählt man günstig einen Zustand, in dem am Objekt reine E-Do zu beobachten ist und berücksichtigt in der bekannten Weise Quellungsgrad und Lagerverteilung.

Da wir gesehen haben, dass offenbar in Benzylalkohol und im lufttrockenen Zustand nicht überall dieselbe charakteristische E-Do massgebend ist, sondern dass anscheinend beim

Trocknen das E grösser wird, ist es nicht vorteilhaft, auf die Vorgänge beim Dehnen aus den Messwerten der trockenen Fäden zu schliessen. Erstens wurde gezeigt, dass E durch die Trocknung nicht überall um denselben Betrag zunimmt und zweitens kann man nicht ohne weiteres übersehen, wie stark sich die 10% Wasser in den Fäden auswirken. Es ist besser, sich auf den Zustand Benzylalkohol zu beschränken, trotzdem wir dann aus der Rechnung für die Reihen 1a und 2a, frisch gequollene Fäden, keine eindeutigen Schlüsse ziehen können. Bei diesen Objekten nimmt nämlich mit zunehmender Dehnung das Volumen beträchtlich ab, so dass man am Ende nicht weiss, ob die gefundene Variation von E auf die Dehnung, oder bloss auf die Unterschiede im Quellungsgrad zurückzuführen sind. Bei den wiedergequollenen Fäden bleibt hingegen der Quellungsgrad genähert gleich, so dass dort der Einfluss der Dehnung allein beobachtet werden kann.

Bevor man rechnet, muss man sich noch in Erinnerung zurückerufen, dass die abgeleiteten Zahlen für f nur innerhalb etwa 10% als zutreffend angesehen werden dürfen und dass vor allem für jeden Faden zwei extrem verschiedene f-Werte abgeleitet wurden, zwischen denen zwar sehr wahrscheinlich, aber doch nicht hundertprozentig sicher, eine Entscheidung zugunsten des höheren, aus Amylalkohol abgeleiteten, getroffen werden konnte. Um möglichst sicher zu gehen, wird in der folgenden Tabelle 5 mit beiden Gruppen von f-Werten gerechnet.

Für alle vier Versuchsreihen sind diejenigen Zahlen für E angeführt, die man erhält, wenn man dem Zustand 5. entsprechend in (6) S gleich Null setzt und die Gleichung nach E auflöst. Die charakteristische E-Do wird dann gefunden durch

$$E = \frac{G}{d} \cdot \frac{q}{f} \quad (8)$$

G/d und q wurden in Benzylalkohol selbst gemessen und f auf dem beschriebenen Wege bestimmt. Die Vordehnungen der Fäden können aus Tabelle 4 abgelesen werden.

Aus Tabelle 5 ist zu entnehmen, dass innerhalb jeder Versuchsreihe tatsächlich ein deutlicher Gang der E-Do-, Konstanten" zu beobachten ist, so zwar, dass E von hohen zu niedrigen Dehnungen merklich kleiner wird. Obwohl auch hier wieder die beträchtliche Streuung der Zahlen störend wirkt, ist diese Tatsache nicht zu verkennen. Es ist hierbei gleich-

gültig, ob man mit den wahrscheinlicheren grossen f-Werten rechnet oder zur Kontrolle jedenfalls auch die kleineren verwendet, da wir zunächst von der absoluten Höhe der Zahlen absehen und nur ihre Aenderung im Verlauf der Dehnung deutlich machen wollen. Diese Aenderung ist aber in jeder der acht wagrechten Reihen der Tabelle in gleicher Weise festzustellen.

Tabelle 5.

		berechnet mit	E. 10 ³						
1	a	grossen f-Werten	38	34	37	27	26	23	
		kleinen „	52	42	57	40	36	34	
	b	grossen „	38	33	35	32	29	21	
		kleinen „	59	48	44	46	38	27	
2	a	grossen „	27	23	24	20	16	13	7
		kleinen „	36	32	30	24	20	20	7
	b	grossen „	31	31	21	21	18	11	
		kleinen „	44	44	32	30	25	16	

Wie gesagt, kann man auf den Einfluss des Dehnungsvorganges für sich streng genommen nur aus den Zahlen der wiedergequollenen Fäden schliessen, doch stehen die beiden anderen Reihen damit vollständig im Einklang. Es hat auch keinen Sinn, darüber nachzudenken, ob bei letzteren die Dehnungs- oder Quellungsunterschiede allein, oder beide zusammen die Variation von E zur Folge haben, da die Volumsabnahme mit der Dehnung dort untrennbar und wahrscheinlich physikalisch wohlbegründet verknüpft ist. Jedenfalls muss man wohl aus Tabelle 5 den Eindruck gewinnen, dass es, natürlich immer auf den Grundlagen von (6) und der Anwendbarkeit der Wiener'schen Theorie, nicht begründet erscheint, im Verlauf einer Dehnungsreihe der Hermans'schen Fäden (als Vertreter von Körpern aus regenerierter Zellulose mit keines-

wegs isomorpher Feinstruktur) mit ein und derselben Zahl für deren charakteristische E-Do zu rechnen.

Es bleibt noch übrig, zu überlegen, wie gross etwa die E-Do unserer Objekte werden kann, wenn vollständige Parallelrichtung aller Teilchen vorliegen möge. Zu diesem Zwecke beschränken wir uns aus den angeführten Gründen jeweils auf die kleineren Zahlen für E, die mittels der f-Werte aus Amylalkohol berechnet wurden. Es ergibt sich dann, dass E durch blosser Dehnung und spannungsfreier Trocknung der Fäden aus 8% Viskose nicht grösser als etwa $40 \cdot 10^{-3}$ werden und für solche aus 4% Viskose nicht viel über $30 \cdot 10^{-3}$ erreichen wird, da ja die f-Werte der vorliegenden Reihen für die höchsten Dehnungen dem Endwert von 1 sehr nahe und praktisch gleich kommen. Die Zahl von $40 \cdot 10^{-3}$ steht in guter Uebereinstimmung mit dem früheren, auf analogem Wege erhaltenen, Ergebnis von $38 \cdot 10^{-3}$, das durch Vergleich von Fäden in Wasser, Glycerin und Aethylalkohol erhalten worden war.³⁷⁾ Auch dieser Umstand ist eine weitere Stütze dafür, dass man nur dann erfolgreich mit der Wiener'schen Theorie rechnen kann, wenn man durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen dafür Sorge getragen hat, dass überall wirklich dieselbe E-Do vorliegt. Auch für die drei letztgenannten Flüssigkeiten ist es nämlich wieder wahrscheinlich, von ähnlicher Affinität zum Zellulosemolekül zu sprechen, wenn auch vielleicht nur wegen des Wassergehaltes von Glycerin und Alkohol, auf deren absolute Reinheit damals nicht genügend Wert gelegt wurde.

Zusammenfassend kann über dieses letzte Kapitel gesagt werden: Man steht vor der Erscheinung, dass offenbar Quellungs- und Dehnungsvorgänge von Einfluss auf die doppelbrechenden Eigenschaften des vorliegenden Zellulosematerials sind, ein Umstand, der in Widerspruch mit der Anschauung steht, dass die charakteristische E-Do der Fäden eine unveränderliche Materialkonstante sein soll. Trifft man die Annahme, dass durch Quellung oder Dehnung das Mengenverhältnis zwischen kristallisierter und amorpher Zellulose und dadurch die mittlere E-Do der makroskopischen Objekte verändert wird, dann werden alle in diesem Zusammenhang erwähnten Abweichungen qualitativ erklärbar, wenn man den amorphen Ketten schwächere doppelbrechende Eigenschaften zuspricht, als den im Gitterverband zusammengehaltenen, auch wenn sie im kleinen weitgehend parallel geordnet sein mögen. Danach

³⁷⁾ O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 268 (1938).

ist wohl die E-Do eines Zellulosekristallits mit bestimmtem Gitter eine Konstante, kommt aber in künstlichen und auch in natürlichen Objekten nie vollständig zur Geltung, da immer auch amorphe Substanz gegenwärtig ist. Diese Auffassung soll hiemit zur Diskussion gestellt werden.

Die grösste Doppelbrechung, die an einem trockenen Faden bisher gemessen werden konnte, betrug 45.10^{-3} . Dies war ein Präparat aus 4% Viskose, das bei einem Quellungsgrad von etwa 1800% um 200% gedehnt und dann unter Spannung getrocknet worden war. Der charakteristische Dehnungsgrad betrug hierbei 7,5! Da viel weniger energisch deformierte Fäden bereits ausgezeichnet gerichtete Röntgendiagramme ergeben, kann man ruhig behaupten, dass dieser besonders behandelte Faden in seiner mizellaren Orientierung der einer natürlichen Faser recht nahe gekommen sein wird. Leider war es nicht möglich, sich durch eine Röntgenaufnahme davon zu überzeugen. Es ist eine erhebliche Differenz zwischen diesem Wert von 45.10^{-3} und der Doppelbrechung merzerisierter Ramie festzustellen, für welche Preston³⁸⁾ 54.10^{-3} findet und Atsuki und Okajima³⁹⁾ sogar 62.10^{-3} fordern. Auf Orientierungseffekte allein kann diese Diskrepanz nicht zurückgeführt werden; doch hilft auch hier wieder die Annahme, dass die in der regenerierten Zellulose stärker vorhandenen amorphen Anteile die Mizellen als Träger starker doppelbrechender Eigenschaften „verdünnen“ und so nur kleinere Mittelwerte der Beobachtung zugänglich machen. Ueberlegt man, dass an entspannt getrockneten Fäden aus 4% Viskose nach Tabelle 5 für E maximale Werte in der Gegend von 30.10^{-3} erwartet werden dürfen, dann ist es deutlich, dass man durch die Trocknung unter Spannung der merzerisierten Naturfaser beträchtlich näher gekommen ist. Auch dieser Effekt ist zu gross, als dass er auf Orientierungsunterschiede zurückgeführt werden könnte; doch fügt sich die Erklärung, dass durch die erwähnten Bedingungen die Kristallisation gefördert wurde, wieder gut in die ausgeführten Vorstellungen ein.

³⁸⁾ J. M. Preston, Trans. Faraday Soc. **29**, 65 (1933).

³⁹⁾ R. Atsuki und S. Okajima, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. B. **40**, 360 B (1937).

Zusammenfassung:

Es wird eine allgemeine Beschreibung der Vorstellungen gegeben, die man sich auf Grund experimenteller Ergebnisse vom Aufbau eines Gels aus regenerierter Zellulose machen muss. In der Folge wird gezeigt, wie man mit Hilfe des Kratky'schen Deformationsmechanismus die mizellaren Vorgänge bei der Dehnung trockener Hermans'scher Fäden innerhalb gewisser Grenzen gut beschreiben kann. Die Beispiele hiefür sind früheren eigenen Arbeiten entnommen.

Bei gequollenen Objekten muss man jedoch widersprechende Resultate erhalten, wenn man als Mass für die Orientierung allein den experimentellen Dehnungsgrad v verwendet. Diese Schwierigkeit wird ausgeschaltet, wenn man einen neuen Dehnungsgrad, bezogen auf den trockenen Zustand der Objekte, definiert, die Grösse v_t , die ebenfalls experimentell bestimmbar ist. Ihre Brauchbarkeit als Mass für die Güte einer erzielten Orientierung wurde bereits früher durch Quellungsanisotropie- und Festigkeitsmessungen bestätigt.

Nun wird versucht, die Prüfung der v_t -Vorstellung auch auf optischem Wege durchzuführen. Es wird gezeigt, wie man aus einer in bestimmten Flüssigkeiten aufgenommenen Wiener'schen Kurve die Orientierungsgrösse f , allerdings mit beträchtlicher Unsicherheit, bestimmen kann. Beim Vergleich des Verlaufs von f mit v einerseits und v_t andererseits gewinnt man eine weitere Stütze für die Verwendbarkeit des neuen Parameters.

Bei quantitativen Betrachtungen über die Grösse der charakteristischen E-Do regenerierter Zellulose kommt man zu dem Schluss, dass Fäden verschiedener Herstellungsweise, verschiedenen Quellungsgrades und verschieden starker Dehnung ungleich grosse doppelbrechende Eigenschaften aufweisen, auch wenn man die vorhandene Lagenverteilung berücksichtigt. Als Möglichkeit zur Erklärung dieses Umstandes wird eine Hypothese formuliert, die auf ungleichen optischen Eigenschaften amorpher und kristallisierter Zellulose und deren wechselndem Mengenverhältnis im Gel basiert.

Inhalt

	Seite
ABSCHNITT I. Einführung.	
A. Bisherige Ergebnisse der Arbeiten über Feinbau und Deformationsmechanismus	1.
B. Neuere Vorstellungen über die Bedeutung des Dehnungsgrades	8
ABSCHNITT II.	
Wahl der Methode und Zielstellung der Arbeit	14
ABSCHNITT III.	
Theoretische Grundlagen für die Auswertung der op- tischen Messungen	16
ABSCHNITT IV. Experimentelles.	
A. Vorversuche	23
B. Quantitative Experimente und ihre Auswertung	30
C. Die Prüfung der Grösse v_t als Parameter der Orien- tierung	38
D. Betrachtungen über die Eigendoppelbrechung der Fäden	42

Stellungen.

- 1) Im Furankern sind sowohl die beiden α -, als auch die beiden β -Stellen untereinander gleichwertig. (Gilman, Burtner and Vanderwal, Rec.trav.chim. **52**, 151 [1933]). Die Schlussfolgerung der genannten Autoren bezüglich eines Gleichgewichtes verschiedener Strukturformen erscheint nicht zwingend.
- 2) Bei in der Hitze verlaufenden Reaktionen der Diacylperoxyde tritt eine grosse Anzahl verschiedener Reaktionsprodukte auf. Diese Erscheinung lässt sich am besten durch die Annahme der intermediären Bildung freier Radikale erklären. (D. H. Hey and W. A. Waters, Chem. Reviews **21**, 169 [1937]).
- 3) Gegen die einseitige Auffassung, nach der in Lösungen hochpolymerer Substanzen ausschliesslich einfache (Ketten-) Moleküle vorliegen, lassen sich vom Standpunkt der Viskosimetrie aus Bedenken anführen.
- 4) Es scheint notwendig zu sein, den Begriff des kristallinen Zustandes genau und enger als bisher zu definieren. Auch mesomorphe Phasen können Erscheinungen zeigen, für deren Auftreten man im allgemeinen den kristallinen Zustand verantwortlich macht.
- 5) Möglicherweise ist bei anorganischen Molekülen, die aus Gruppen mit starker gleichartiger Ladung bestehen, der Parachor keine streng additive Grösse mehr.
- 6) Es erscheint richtig, ein Patent auf eine Erfindung auch dann zu verleihen, wenn die wissenschaftlichen Voraussetzungen dafür dem Erfinder von vornherein bekannt sein konnten.
- 7) Es ist nicht zweckmässig, die gute Verwendbarkeit eines Kunstseidefadens für die Textilverarbeitung vor allem nach seiner Reissfestigkeit zu beurteilen.
- 8) Oft ist die reibungslose und produktive Durchführung wissenschaftlicher Untersuchungen nur in Zusammenarbeit mit den Hilfsmitteln der Industrie möglich.

D
ut

19