

Über den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen.

Von O. Kratky (Wien).

Bevor wir auf die Vorgänge bei der Deformation von gequollenen Zellulose- und Zelluloseesterfilmen eingehen, müssen wir uns ein klares Bild von der mizellaren Struktur eines solchen Films machen. Die Grundfrage ist die, ob im plastischen, also gequollenen Zustand Mizellen vorliegen. Während bei der Hydratzellulose keine Zweifel an der Existenz von „Kristalliten mit definierten Korngrößen“ im trockenen und feuchten Film bestehen, schien bei den Estern eine experimentelle Ergänzung wünschenswert, da diese im gequollenen Zustand röntgenographisch bisher kaum untersucht worden sind.

Als Beispiel sei das Zelluloseamyloxalat beschrieben. Wie Fig. 1 zeigt, gibt der trockene

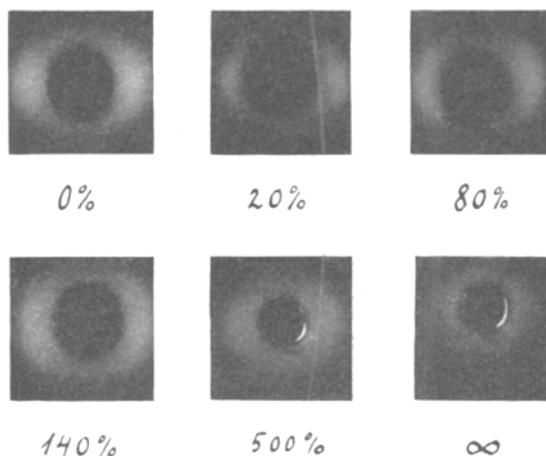


Fig. 1. Quellung von Zelluloseamyloxalat. Film trocken und gequollen in Dioxan von steigender Konzentration. Die angegebenen Prozente bedeuten die Volumzunahme bei der begrenzten Quellung. ∞ bedeutet unbegrenzte Quellung.

Film eine etwas unscharfe Interferenz. Nun wird in wässrigem Dioxan von stufenweise steigender Konzentration gequollen und jedesmal die ungefähre Volumzunahme durch mikroskopische Beobachtung eines Filmquerschnittes bestimmt. Wir sehen, die Interferenz wird etwas schärfer und bleibt dann bis zu einem Quellungsgrad von etwa 140 Proz. praktisch unverändert. Dieser Befund zeigt, daß zwischen die, offenbar schon im trockenen Film präformierten Kristallite, mit steigender Dioxankonzentration immer mehr Quellungsmittel eintritt, ohne daß sich im Verlaufe der Quellung an den Kristalliten selbst etwas

ändert. Erst bei ganz hohen Quellungsgraden (500 Proz.) überlagert sich eine intramizellare Quellung, wie aus der Abnahme des Glanzwinkels und dem Verschwinden der Interferenz geschlossen werden kann. Analoges Verhalten und das gleiche Diagramm bekommt man auch in anderen Quellungsmitteln, z. B. wässrigem Azeton.

Zur Vervollständigung unseres Bildes gehört noch die Kenntnis über die Anordnung der Mizellen im Film. Die Gesamtheit der in einem makroskopischen Teil des Films vorkommenden Lagen können wir durch die Röntgenanalyse erfahren. Sie vermag aber nicht die gegenseitige Lagerung benachbarter Mizellen, also die Anordnung in einem herausgegriffenen beliebig kleinen Bereich festzustellen. Durch Untersuchungen anderer Art war es aber möglich, diese wichtige Frage aufzuklären. Es ließ sich zeigen, daß auch schon in jedem ungedehnten Film benachbarte Mizellen weitgehend parallel gelagert sind und die in jedem makroskopischen Teil des Films optisch oder röntgenographisch festgestellte Lagenmannigfaltigkeit durch Addition der kleinen gegenseitigen Verwerfungen zustande kommt. Ohne hier auf die Begründung näher einzugehen¹⁾, sei nur bemerkt, daß bei Nitrozellulose aus dem bei fortschreitender Dehnung unveränderlichen Verhältnis von Stäbchen- und Eigendoppelbrechung, bei Hydratzellulose aus dem kleinen Unterschied von röntgenographisch und makroskopisch festgestellter Dichte in diesem Sinne geschlossen werden kann.

Einfache Dehnung stark gequollener Esterfilme.

Im Verhalten bei der Deformation steht die wenig quell- und dehnbare Hydratzellulose in einem gewissen Gegensatz zu den in geeigneten Quellungsmitteln beliebig weit quell- und dann dehnbaren Estern. Eine getrennte Behandlung ist daher zweckmäßig.

Einen für die Dehnung vorbereiteten, vielleicht 50—100 Proz. gequollenen Esterfilm haben wir uns nach obigem so aufgebaut zu denken, daß benachbarte Mizellen bei weitgehend paralleler Lage voneinander einen Abstand in der Größenordnung ihrer Dicke haben. Ohne zunächst Näheres über den Mechanismus des Vorganges

¹⁾ O. Kratky, Kolloid-Z. 68, 347 (1934).

zu wissen, durch welchen die Mizellen in die Dehnungsrichtung gedreht werden, können wir behaupten, daß benachbarte Mizellen, eben weil sie eine parallele Lage und praktisch identische Umgebung haben, die gleiche Drehung ausführen werden. Nehmen wir noch an, daß die Mizellen infolge der zwischengelagerten Quellungsmittelschicht leicht aneinander vorbeigleiten, so ist es gerechtfertigt, den Versuch so zu deuten, als schwebten die Mizellen einzeln im Quellungsmittel ohne gegenseitige Behinderung bei der Bewegung.

Es ist nun ein hydrodynamisches Problem, für dieses Idealmodell die Bewegung der „Stäbchen“ (Mizellen) bei reiner Deformationsbewegung des umgebenden Mediums (Quellungsmittel) zu bestimmen. Die Rechnung gestaltet sich besonders einfach, wenn wir die Dicke vernachlässigen.

Betrachten wir zunächst ein einzelnes Stäbchen, welches mit der Dehnungsrichtung den Winkel α' einschließt. Erfolgt nun eine Deformation v (= Verhältnis der Endlänge zur Ausgangslänge), so dreht es sich in eine solche Lage, daß es nunmehr mit der Dehnungsrichtung einen Winkel α bildet, für welchen gilt:

$$\operatorname{tg} \alpha = v^{-\frac{3}{2}} \operatorname{tg} \alpha'. \quad (1)$$

Diese einfache Beziehung²⁾ stellt den wesentlichen Inhalt einer Deformationstheorie stark gequollener Filme dar. Sie gestattet, zu jeder gegebenen Statistik der Stäbchenlagen im Ausgangsfilm die zu erwartende Statistik nach erfolgter Dehnung auszurechnen. Zwei praktisch wichtige Fälle seien hier explizite aufgeführt.

1. Herrscht im Ausgangsfilm völlige Unordnung, kommt also vor der Dehnung allen Achsenrichtungen die gleiche Häufigkeit J zu, so ist nach der Dehnung eine Stäbchenlage, welche mit der Dehnungsrichtung den Winkel α einschließt mit einer Häufigkeit J_α vertreten:

$$J_\alpha = J \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha]^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

2. Liegt im Ausgangsfilm Ringfaserstruktur nach der Filmebene vor, so bleiben die Mizellen auch bei der Dehnung mit ihrer Längsachse in der Filmebene und bilden innerhalb dieser eine Verteilung, welche durch den Ausdruck

$$J_\alpha = J \frac{v^{\frac{3}{2}}}{1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha} \quad (3)$$

beschrieben wird.

Die Auswertung dieser Formeln führt auf Kurvenscharen, in welcher jede Einzelkurve die

²⁾ Zur Ableitung siehe: O. Kratky, Kolloid-Z. 64, 213 (1933).

zu einem bestimmten v -Wert, d. h. Dehnungsgrad, gehörige Häufigkeit einer Stäbchenlage in Abhängigkeit vom Winkel α mit der Dehnungsrichtung gibt.

Man wird nun den Wunsch haben, die durch die endliche Stäbchendicke bedingten Abweichungen kennen zu lernen. Eine exakte Berechnung ist wohl sehr schwierig, man bringt aber den Einfluß der Dicke ziemlich richtig zum Ausdruck, wenn man in den obigen Formeln v ersetzt durch $v \cos \theta$, wobei $\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{d}{l}$, d. i. der Quotient aus Dicke und Länge des Stäbchens. Bei der langgestreckten Gestalt ist die Korrektur sehr geringfügig, und man wird sie meist überhaupt vernachlässigen dürfen; für $\frac{d}{l} = 10$ und $v = 2$ gilt z. B. $v \cos \theta = 1,97$.

Beide Formeln sagen aus — mit und ohne Korrektur —, daß sich mit zunehmender Dehnung die Stäbchen immer mehr um die Dehnungsrichtung häufen, in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Bei einer quantitativen Prüfung hat man sich vor allem darüber Rechenschaft zu geben, welche Lagenmannigfaltigkeit das Ausgangsmaterial zeigt. In den gegossenen Filmen liegt die Anordnung meist zwischen den rechnerisch behandelten Extremen, d. h. es sind Ringfaserstrukturen mit mehr oder weniger großer Streuung vorhanden. Da es aber formal recht schwierig ist, auf eine derartige, nur durch eine empirische Kurve charakterisierbare Ausgangsstruktur, die statistischen Betrachtungen anzuwenden, so soll untersucht werden, wie weit mittels der Röntgenmethode, schon allein aus der theoretischen Kenntnis der beiden Extremfälle, eine Prüfung der Modellvorstellung möglich ist.

Bei exakter Parallelrichtung aller Stäbchen würde man ein ideales Faserdiagramm erhalten, also Punkte, welche keinerlei Verschmierung längs der Debye-Scherrer-Kreise zeigen. In dem Maße aber, als die Mizellen um die Dehnungsrichtung streuen, werden die Punkte zu Sichel auseinandergezogen. Eine im Prinzip einfache geometrische Betrachtung gestattet nun, aus der Statistik der Stäbchenlagen diese Verschmierung, d. h. die Intensitätsverteilung längs der Debye-Scherrer-Kreise zu berechnen. Fig. 2 enthält das Ergebnis einer solchen Rechnung für eine Ebene, welche parallel der Mizellachse verläuft — paratrophe Ebene — und zwar für den Grenzfall sehr kleiner Glanzwinkel und scharfer Interferenzen. Auf der Abszisse ist der Winkelab-

stand β vom Äquator aufgetragen, auf der Ordinate die zugehörige Intensität F_β . Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf Ringfaserstruktur im Ausgangsfilm, die gestrichelten auf völlige Unordnung. Wie wir sehen, unterscheiden sich die zum gleichen Dehnungsgrad gehörigen Kurven so wenig, daß es bei der experimentellen Prüfung nicht notwendig ist, die Struktur des Ausgangsfilms quantitativ zu berücksichtigen.

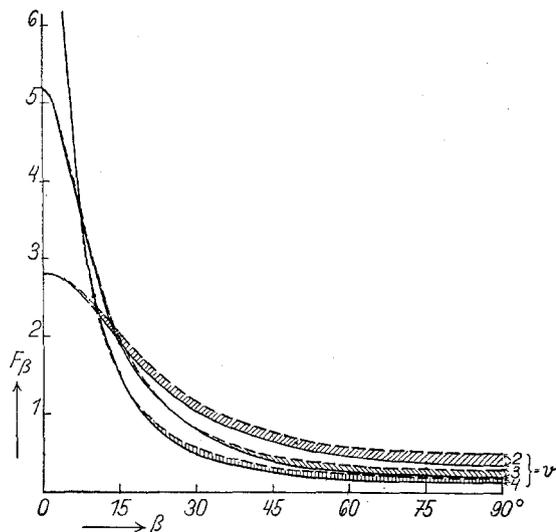


Fig. 2. Intensitätsverteilung längs des Debye-Scherrer-Kreises einer paratropen Ebene, und zwar für völlige Unordnung (ausgezogene Kurven) sowie Ringfaser (gestrichelte Kurven) im Ausgangsfilm.

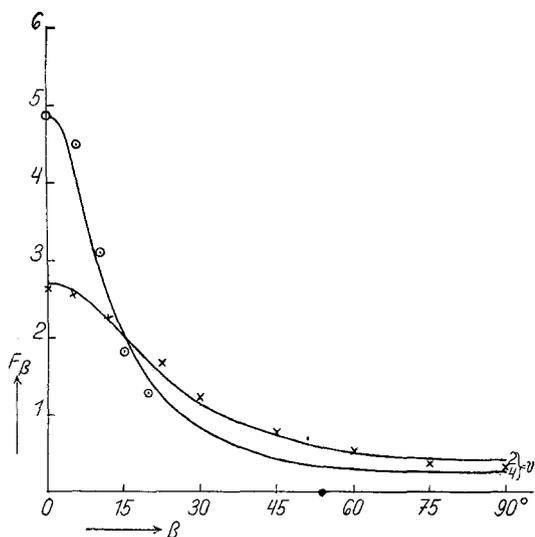


Fig. 3. Experimentelle Prüfung der Formeln (2) und (3) für eine paratrophe Ebene bei Zelluloseamyloxalat ($v = 2$, Punkte mit Kreuzen) und Zellulosezetyloxalat ($v = 4$, Punkte mit Kreisen).

Hat man eine Ringfaserstruktur mit Streuung festgestellt, so ist sicher, daß die theoretische Kurve zwischen den beiden gezeichneten — also im schraffierten Gebiet — liegt. Die noch bestehende Unsicherheit wird meist innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen bleiben.

Die Unschärfe der Interferenzen und endliche Größe der Glanzwinkel ist beim Vergleich mit der experimentell festgestellten Intensitätsverteilung längs der Debye-Scherrer-Kreise durch gewisse Korrekturen an der theoretischen Kurve zu berücksichtigen. Fig. 3 bringt zwei Beispiele einer Gegenüberstellung, und zwar wird die experimentelle Kurve mit einer zwischen Ringfaser und Unordnung gemittelten Kurve verglichen, wie das etwa der Struktur der Ausgangsfilme entspricht. Die Punkte für $v = 2$ wurden am Zelluloseamyloxalat gewonnen. Die Stimmigkeit ist recht gut und wird praktisch vollständig, wenn man sie mit der theoretischen Kurve für Stäbchen von einem Achsenverhältnis etwa 1:6 vergleicht. Eine solche „Bestimmung des Achsenverhältnisses“ hat natürlich nur dann reale Bedeutung, wenn man von vornherein die exakte Gültigkeit der Formeln voraussetzen darf und ferner die experimentellen Fehler genügend klein sind, was beides derzeit nicht als sicher gelten kann.

Die zweite Prüfung wurde am Zellulosezetyloxalat vorgenommen. Fig. 4 zeigt die Röntgenaufnahme eines 200 Proz. gedehnten Films, mit einer scharfen Interferenz am Pol des Bildes. Die Prüfung führte zunächst zu einer völligen Unstimmigkeit. Erst die Röntgenaufnahme eines noch stärker, nämlich 300 Proz. gedehnten Films brachte die Aufklärung. Wie Fig. 5 (bzw. das Original und die Photometerkurve) zeigt, beginnt eine Aufspaltung des Bogens in drei Maxima, er ist mithin durch Superposition mehrerer Interferenzen entstanden. Am Äquator sieht man nun auch einen ganz schwachen, einer paratropen Ebene zugehörigen Punkt. An diesem wurde die neuerliche Prüfung vorgenommen, die zu dem in Fig. 3 dargestellten Ergebnis geführt hat. In Anbetracht der geringen Intensität der Interferenz und der dadurch bedingten großen Fehler bei der Photometrierung ist die Übereinstimmung befriedigend. Die Anwendung der Formel bietet also die Möglichkeit, Interferenzen daraufhin zu untersuchen, ob sie einfach oder zusammengesetzt sind, was bei Strukturbestimmungen von Wichtigkeit sein kann.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß sich das vorgeschlagene Idealmodell zur Be-

schreibung der Ordnungsvorgänge bei der Deformation stark gequollener Filme gut bewährt.

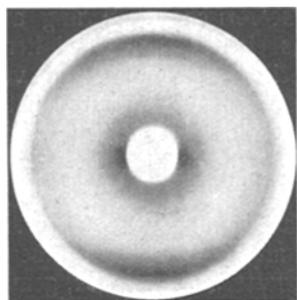


Fig. 4. Diagramm von Zelluloseazetylloxalat, $v = 3$,
Dehnungsrichtung \uparrow .

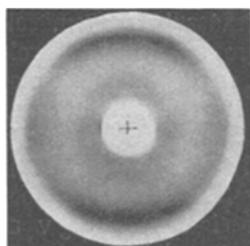


Fig. 5. Diagramm von Zelluloseazetylloxalat, $v = 4$,
Dehnungsrichtung \uparrow .

Mehrfache Dehnung stark gequollener Esterfilme.

Das Modell gestattet auch den Vorgang zu beschreiben, welcher stattfindet, wenn man einen bereits gedehnten Film normal zur ersten Dehnungsrichtung ein zweites Mal dehnt. Das Ergebnis der Rechnung kann wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Neigungen der Stäbchen zu der Filmebene verkleinern sich weiter nach der Beziehung (1).

2. Die Ordnung jener Stäbchen, welche in der Filmebene liegen, wird bei einer der vorangegangenen gleich großen Dehnung gerade zerstört und bei weiterer Dehnung erfolgt Neuordnung nach der zweiten Dehnungsrichtung.

Eine Durchleuchtung normal zur Filmebene müßte dann für $v_1 = v_2$ völlige Unordnung und bei weiterer Dehnung Faserstruktur nach v_2 zeigen, eine Voraussage, die qualitativ bestätigt werden konnte³⁾. Die quantitative Prüfung ist nicht leicht, weil die experimentellen Fehler bei

³⁾ K. Eckling und O. Kratky, Naturwiss. 18, 461 (1930).

den zwei hintereinander ausgeführten Experimenten schon sehr beträchtlich sind; in grober erster Näherung besteht aber auch hier Stimmigkeit.

Ganz analog findet bei weiteren Dehnungen in abwechselnd aufeinander normalen Richtungen immer zuerst Zerstörung der bestehenden Ordnung und anschließend Neuorientierung statt; rein qualitativ ließ sich auch diese Aussage für mehrmalige Dehnungen verifizieren.

Im Einklang mit der Modellvorstellung, die keinen Platz für eine irreversible Veränderung des Films hat, ist auch das rein mechanische Verhalten völlig reversibel. Wird der Film bei einer Dehnung mit wachsender Ordnung fester, so tritt bei der folgenden Dehnung, in dem Maße als die Ordnung zerstört wird, wieder Entfestigung auf. Diese völlige Reversibilität stellt einen grundlegenden Unterschied gegenüber den Metallpolykristallen dar, wo jedwede Deformation zu einer bleibenden Veränderung des Materials führt, ein Gegensatz, der in letzter Zeit besonders von H. Mark hervorgehoben wurde. Die Betätigung eines Gittermechanismus bei der Metallverformung ist eben grundsätzlich irreversibel, während die Mizellendrehung grundsätzlich reversibel verläuft.

Quillt man die Esterfilme viel schwächer, etwa 20—30 Proz., so kommt man bald an eine Grenze der Dehnbarkeit, und es liegt in allen mechanischen Eigenschaften ein Übergang zu den Hydratzellulosefilmen vor. Es treten größere Abweichungen von den Formeln (2) und (3) auf, deren rationelle Erfassung aber bisher nicht möglich war.

Dehnung von feuchten Hydratzellulosefilmen.

Dehnt man einen solchen, am besten frisch aus Viskose hergestellten Film, so kommt man zu einer scharfen Grenze, an welcher die Festigkeit sehr plötzlich ansteigt und deren Überschreiten Zerreißen zur Folge hat. Die Dehnungskurve zeigt den in Fig. 6 veranschaulichten Typus. In der

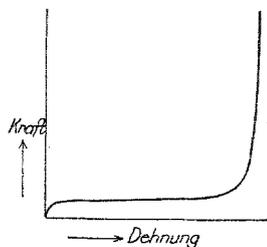


Fig. 6. Typus der Dehnungskurve von Hydratzellulose, feucht und aus Viskose frisch gefällt.

zur ersten Dehnung normalen Richtung ist der Film unter Entfestigung wieder dehnbar, und man kommt abermals an eine scharfe Grenze. Auf diese Weise kann man den Film wie ein ebenes „Netz“ beliebig oft abwechselnd in den beiden aufeinander normalen Richtungen dehnen und erhält immer wieder die gleichen Dimensionen. Tabelle I gibt die Zahlen einer durchgeführten

Tabelle I.

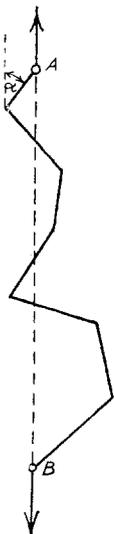
Dehnung	Länge	Breite	Fläche
L_1	7,8	6,5	50,7
Q_1	4,3	15,6	67,0
L_2	8,0	11,5	92,0
Q_2	5,2	15,9	82,6
L_3	7,9	12,5	98,7
Q_3	5,0	16,5	82,5
L_4	8,0	12,4	99,3
Q_4	4,8	16,8	80,6
L_5	8,1	12,5	101,3
Q_5	5,0	16,8	84,0
L_6	8,2	12,4	101,6
Q_6	5,1	17,0	86,7
L_7	8,2	12,6	103,3
Q_7	4,8	17,0	81,6

Versuchsreihe. $L_1, L_2 \dots$ bedeutet erste, zweite ... Längsdehnung, $Q_1, Q_2 \dots$ erste, zweite ... Querdehnung. Sehen wir von den ersten Dehnungen ab, so sind Länge, Breite und Fläche nach allen Längsdehnungen untereinander innerhalb der Fehlergrenzen gleich, ebenso die Werte nach allen Querdehnungen. Die volle Reversibilität findet auch in dem abwechselnden größer und kleiner bzw. dünner und dicker werden des Films ihren charakteristischen Ausdruck. Die Ungleichwertigkeit der beiden Dehnungsrichtungen, die sich darin zeigt, ist leicht verständlich, denn durch die erste Dehnung wurde eine Richtung vor der anderen ausgezeichnet.

Das beschriebene mechanische Verhalten ermutigt zu dem Versuch, tatsächlich eine Netzstruktur, und zwar ein ebenes Netz anzunehmen, in welchem jede Mizelle mit den benachbarten irgendwie verhängt ist. Rein formal läßt sich dann der Dehnungsvorgang zurückführen auf die Parallelrichtung, welche die Glieder einer in der Filmebene liegenden Kette erfahren (Fig. 7), wenn an deren Enden A und B gezogen wird.

Fig. 7

Modell für den Ordnungsverlauf bei scharf begrenzter Dehnung.



Nur die ersten Dehnungen dürfen nicht einbezogen werden, weil sich die Mizellen im Verlaufe dieser erst in die Filmebene hineindrehen.

Eine theoretische Folgerung aus der Vorstellung des ebenen Netzes sei hervorgehoben: Der theoretische Dehnungsgrad vom Zustand der Ringfaserstruktur bis zur vollständigen Parallelrichtung aller Kettenglieder, also der größtmögliche Dehnungsgrad beträgt $\frac{\pi}{2} = 1,57$, das ist also eine Dehnung von 57 Proz. Tatsächlich bleiben alle an Hydratzellulosefilmen gemessenen Dehnungen unter diesem Wert, gemäß dem Umstand, daß die ideale Ordnung nie erreicht wird. Man muß nur darauf achten, daß zu Beginn der Dehnung Unordnung (Ringfaserstruktur) vorliegt.

Ein vorläufiger Versuch, wieder die Lagerverteilung vorauszuberechnen, soll im Hinblick auf seinen provisorischen Charakter nur ganz kurz gestreift werden. Nimmt man an, daß sich ein derartiges Kettenglied mit einer Geschwindigkeit in die Dehnungsrichtung dreht, welche ihrem jeweiligen Winkel α mit derselben proportional ist — eine versuchsweise ad hoc-Annahme — so sind nach einer Dehnung v alle Mizellrichtungen von

$$\alpha = 0 \text{ bis } \alpha_g = \frac{\pi}{2} \quad (4)$$

gleich häufig, während andere Richtungen überhaupt nicht mehr vorkommen. Die Größe T bestimmt sich dabei aus der Beziehung

$$v = eT \cdot \sin \frac{\pi}{2} \quad (5)$$

Fig. 8 zeigt das Ergebnis einer Prüfung für $v = 1,26$. Der zugehörige Grenzwinkel berechnet sich aus obigen Gleichungen zu: $\alpha_g = 64^\circ 18'$. Die eingezeichneten Punkte sind aus der Photometerkurve entnommen. Man sieht, daß der rasche Intensitätsabfall immerhin ziemlich an der richtigen Stelle erfolgt.

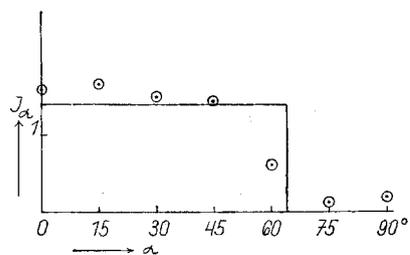


Fig. 8. Prüfung von (4) und (5) bei Hydratzellulose, $v = 1,26$.

Trotz dieser, für einen ersten Versuch befriedigenden Stimmigkeit, soll auf das gegebene Netzmodell und gar obige Formel kein zu großer Wert gelegt werden. Das interessierende Phänomen ist die im Hinblick auf die äußeren Abmessungen streng reversible Dehnbarkeit der Hydratzellulosefilme. Ob es sich dabei um ein richtiges, im Verlaufe der ganzen Dehnung intaktes Netz handelt oder ob die Mizellen bei entsprechend kleinen Winkeln mit der Dehnungsrichtung nicht mehr aneinander abzugleiten vermögen — quasi „einschnappen“ — kann derzeit nicht mit Sicherheit entschieden werden. Obiger Ansatz ist in diesem Sinne als eine Arbeitshypothese aufzufassen, deren schließliche Stimmigkeit oder Unstimmigkeit erst zu einer physikalischen Erkenntnis führen wird.

Von großer Wichtigkeit wird die weitere Untersuchung wenig gequollener Esterfilme sein, die in ihrem Verhalten doch schon Ähnlichkeit mit der Hydratzellulose zeigen.

Diskussionsbemerkungen:

Beantwortung durch O. Kratky.

Zur Frage von R. Brill (Ludwigshafen), ob aus dem Vergleich von Theorie und Experiment bei den stark gequollenen Filmen eine Teilchengrößenbestimmung möglich ist:

Was man bestenfalls erhoffen kann, ist, wie

angedeutet, eine Bestimmung des Achsenverhältnisses der Teilchen. Um verlässliche Werte zu erhalten, wird es sicher notwendig sein, die experimentellen Fehler zu verkleinern, z. B. durch Herstellung von monochromatischen Aufnahmen.

Zur Frage von K. H. Meyer (Genf), ob Zellophan auch ein solches Verhalten zeigt wie die beschriebenen aus Viskose frisch hergestellten Filme:

Zellophan zeigt qualitativ das gleiche Verhalten. Von der Herstellungsweise und Vorgesichte ist nur der Betrag der Dehnbarkeit abhängig. Man versteht das sehr leicht, denn die Dehnbarkeit hängt nach dem gegebenen Bild von der Anzahl der „Vernähungen“ ab, welche die Einzelketten (Fig. 7) untereinander und in sich haben. Durch genügend viele solcher Vernähungen kann das Netz vollkommen blockiert werden, so daß eine Dehnung überhaupt unmöglich wird. In Einklang mit dieser Vorstellung ist z. B. die durch Verseifen von Zelluloseamyl-oxalat gewonnene Hydratzellulose viel dehnbarer wie die aus Azetylzellulose gewonnene. Im ersteren Fall werden aus den dicken Mizellen viel dünnere, sie kommen dabei außer „Eingriff“, die Zahl der Vernähungen ist gering, die Struktur ist aufgelockert; im letzteren Fall ändern die Mizellen ihre Dicke nicht so stark, das Gefüge bleibt erhalten und die vielfachen Blockierungen verhindern eine größere Dehnung.

Fadenschwefel und sein Feinbau¹⁾.

Von Kurt H. Meyer und Y. Go (Genf).

Wenn geschmolzener Schwefel hoch erhitzt und durch Wasser abgeschreckt wird, geht er bekanntlich in einen elastischen, amorphen Zustand über. In diesem Zustand hat er Ähnlichkeit mit Kautschuk. Neuere Untersuchungen zeigen, daß diese Ähnlichkeit sehr weit geht. So fanden Trillat u. Forestier²⁾ und gleichzeitig Halla³⁾, daß elastischer Schwefel beim Dehnen Kristallite gibt, die ein deutliches Faserdiagramm zeigen. Trillat sagt am Schluß seiner Arbeit, daß man vielleicht durch Arbeiten über den Schwefel auch die Forschungen über die viel komplizierteren Moleküle wie Kautschuk fördern könnte.

¹⁾ Die ausführliche Mitteilung ist inzwischen in *Helv. chim. Acta* **17**, 1081 (1934) erschienen.

²⁾ Trillat und Forestier, *Bull. Soc. Chim. Paris* (4) **51**, 248 (1932).

³⁾ Mitgeteilt in der Sitzung der mathem.-naturwissenschaftlichen Klasse vom 15. Mai 1930.

Wir haben umgekehrt geglaubt, frühere Erfahrungen und Erkenntnisse am Kautschuk⁴⁾, dessen Feinbau im gedehnten Zustand heute sehr genau bekannt ist, auf den Schwefel übertragen zu können. Beim starken Dehnen von dünnen Fäden erstarrt Schwefel kristallinisch. Er bildet dann unelastische Fäden von erheblicher Festigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht kontrahieren. Taucht man sie in heißes Wasser, so kontrahieren sie sich auf etwa $\frac{1}{10}$ ihrer ursprünglichen Länge und sind nunmehr wieder elastisch. Das Verhalten entspricht vollkommen demjenigen des unvulkanisierten Kautschuks, der im gedehnten Zustand abgekühlt wird; er behält seine Form und kontrahiert sich erst wieder beim Erwärmen. Bekanntlich bringt man die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks mit der

⁴⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61**, 613, 1993 (1928).