

# Zeitschrift für angewandte Chemie

39. Jahrgang S. 297—344

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. 9

4. März 1926, Nr. 9

## Fortschritte in der Erkenntnis der Faserstoffe.

Von R. O. HERZOG.

Vorgetragen im Wissenschaftlichen Verein, Berlin,  
am 27. Januar 1926.

(Eingeg. 5. Febr. 1926.)

Auf Empirie gründet sich auch heute noch Auswahl und technische Verarbeitung der von der organischen Natur gelieferten Rohstoffe. Noch recht selten werden die Wechselbeziehungen zwischen den verschiedenen Stufen der mechanischen oder chemischen Gewinnungs- und Veredelungsprozesse von den drei dazu berufenen, aber noch allzu jungen Wissenschaften beantwortet: der Biologie, der Kolloidchemie und der Polysaccharid- und Eiweißchemie, auf deren Fundamente man vielleicht eben erst gestoßen ist. Wenn der Versuch gewagt wird, über einen hierher gehörigen Abschnitt einer künftigen Technologie zu berichten, so ist darum reife Erkenntnis nicht zu erwarten, sondern nur schüchterne Ansätze und Versuche eines Verstehens sind es, die sich mitteilen lassen. So unbefriedigend dieser augenblickliche Zustand aber auch sein mag, die gemeinsame Jugendzeit der drei Wissenschaften birgt einen Vorteil für die Entwicklung, nämlich die Möglichkeit, zwischen ihnen wechselseitige Beziehungen herzustellen, was man häufig, aber nicht glücklich, als Bearbeitung von Grenzgebieten der Wissenschaften bezeichnet.

Das organische Material, das den Organismus aufbaut, ist zweierlei Art: der eine Anteil, den man als besonders charakteristisch für alles Leben ansieht, dient dem Stoffwechsel und der Vermehrung; der andere Teil bildet die Baustoffe des Körpergerüstes und der Körperform, er bewirkt den mechanischen Zusammenhalt und schafft die räumliche Umgrenzung. Vom Standpunkte des Chemikers unterscheiden sich diese beiden Arten des biologischen Baumaterials dadurch, daß das am Umsatz und Wachstum beteiligte sich durch seine Wandelbarkeit, d. h. durch die große Geschwindigkeit kennzeichnet, mit der sich in ihm chemische Vorgänge abspielen, während die formgebenden Gebilde ähnlich große chemische Beständigkeit aufweisen, wie sie durch die mechanische Stabilität charakterisiert sind.

Zu dem formbildenden Material des Organismus gehören die Faserstoffe. Aber das, was man heute gemeinhin unter Faserstoffen versteht, die Textilfasern, sind nur ein Teil der faserigen Gebilde in der belebten Natur, und es ist hier wie sonst notwendig, sich ein Gesamtbild über ihre natürliche Verbreitung zu machen, wenn man zu einem Verständnis für das industriell Benutzte gelangen will.

Daß in der Histologie der Pflanzen und Tiere diejenigen Gebilde, auf denen Form und mechanischer Aufbau beruht, als Gewebe bezeichnet werden, lehrt schon, daß als ihre Strukturelemente Fasern dienen. Der Aufbau der biologischen Gewebe aus Fasern läßt sich häufig mit freiem Auge erkennen, wird aber deutlicher bei der mikroskopischen Beobachtung und mit Hilfe der histochemischen Methodik. Eine höchst bemerkenswerte Erfahrung macht man bei der Untersuchung des verschiedenartigsten faserigen Materials immer wieder, daß nämlich jede Faser ihrerseits neuerlich aus feineren Fäserchen besteht; je stärker die Vergrößerung, desto weitergehend die Aufteilung, die „fibrilläre Differenzierung“. Sie unterschreitet

die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit. Es handelt sich also zweifellos bei der Entwicklung und Bildung der faserigen Strukturelemente im Organismus um ein allgemeines Aufbauprinzip, dessen er sich bedient. Dabei überrascht uns das eine: so verschwendisch im allgemeinen die Natur in ihren Mitteln und Wegen ist, so vielfältig ihre chemischen Hilfsquellen sind, so stark scheint sie sich bei der Bildung von fibrillären Elementen auf relativ wenige Produkte zu beschränken. Man darf daraus den Schluß ziehen, daß nur selten Stoffe den Ansprüchen zu genügen vermögen, die nach drei Richtungen an die natürlichen Faserstoffe gestellt werden: Form, mechanische Eigenschaften und chemische Widerstandsfähigkeit.

### Verbreitung, Form und Entstehung.

In der höheren Pflanze sind die Membranen stets aus Cellulose gebildet, die immer aus Faserbündeln besteht. Das biologische Strukturelement sind Zellen, die Elementarfasern, beiderseits geschlossene, zu Spitzen ausgezogene Röhrchen, je nach Art der Pflanze usw. von verschiedener Länge, weniger schwankt dagegen die Breite. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, wie angedeutet, daß die Elementarfaser ihrerseits wieder aus feinen Fäserchen aufgebaut ist, den Primitivfasern oder Fibrillen. Schichten von parallel nebeneinander liegenden Primitivfasern bilden Zylinder, deren mehrere, wie die Teile eines Fernrohrs, ineinander gesteckt sind. Hierbei liegt die Längsachse der Primitivfasern keineswegs stets in der Längsachse der Elementarfaser, häufig besitzen sie eine gegen die Faserachse in jeder Schicht verschiedene Neigung, eine Einrichtung, die für die Festigkeit von großer Bedeutung ist. Auch die Länge der Primitivfasern verschiedener Pflanzenarten usw. ist verschieden, dagegen schwankt wieder die Breite weniger. Untersucht man die Cellulosefasern mit Röntgenlicht, so erhält man auf einer photographischen Platte Interferenzerscheinungen, die lehren, daß die Faser aus kleinen Kriställchen besteht, die stäbchen- oder wahrscheinlich blättchenförmige Gestalt besitzen und mit ihrer größten Achse in der Richtung der Primitivfaser liegen.

Wir haben also das Aufbauschema:

Elementarfaser — Primitivfaser —  
Kriställchen,

das vermutlich mit gewissen Modifikationen nicht nur für die Cellulose gilt, sondern auch für die meisten oder fast alle andern einfachen natürlichen Fasern.

Bei den niederen Tieren wird die Form häufig durch anorganische Gebilde vorgeschrieben; auch hier bilden sehr oft faserige kristallinische Strukturen — neben Blättchen — das „Skelett“. Immerhin mag bemerkt sein, daß die Kieselsäure stets amorph zu sein scheint.

Mit steigender Entwicklung im Tierreich tritt eine Substanz hauptsächlich hervor, deren Rolle derjenigen der Cellulose in der Pflanze gleicht, das Chitin. Haut oder Panzer von Würmern, Insekten, Spinnen, Krebsen usw. sind aus Chitin gebildet. Übrigens findet sich Chitin auch im Pflanzenreich, bei Pilzen, ebenso wie im Tierreich bei den Manteltieren die Cellulose als Gerüstmaterial angetroffen wird. Auch das Chitin besteht stets aus Fasern, die parallel nebeneinander liegen, als „Balkenlage“. Viele solcher Balkenlagen übereinander bilden z. B. den Insektenpanzer von der bekannten Festigkeit, die offenbar durch solche Struktur zustande kommt.

Die Gewebe der höheren Tiere unterteilt man in das Epithelgewebe, das häufig aus Blättchen besteht, in das Bindegewebe und Stützgewebe, in das Muskel- und in das Nervengewebe. In allen Fällen sind faserige Strukturelemente, die ungeordnet, parallel, gekreuzt oder in noch anderer Anordnung zueinander liegen, die Träger des Gewebes. Deutlicher als bei der Cellulose und dem Chitin, wo darum noch nicht davon die Rede war, tritt zum Vorschein, daß die Fasern durch amorphe Substanz miteinander verkittet werden.

Die mikroskopische Beobachtung lehrt auch hier die Unterteilung der sichtbaren Fasern in Fibrillen, und die Untersuchung mit dem Röntgenlicht hat gezeigt, daß die Fasern des Bindegewebes, die sich in der Haut, in der Sehne, im Knorpel befinden, aus ein und derselben „leimgebenden“ Substanz bestehen, dem Kollagen. Die Kollagenfasern sind ebenso wie die Cellulose- und Chitinfasern aus Kristallchen aufgebaut, und ebenso liefern die Fasern des Muskels und des Nerven Kristallinterferenzen, ohne daß man bisher einen Namen für die Substanzen eingeführt hat, die sie geben.

Wir finden also die Fasern zumeist als Anteil von Membranen. Doch erzeugen die Organismen auch isolierte Fasern, wie den Seiden- und Spinnenfaden und das Haar.

Der Hauptbestandteil des Seidenfadens, dem der Spinnenfaden mindestens sehr ähnlich ist, besteht wieder aus feineren Fibrillen, entsprechend den Öffnungen der Drüse, aus denen der Faden ausgepreßt wird. Im Röntgenlicht erweist er sich wieder als zusammengesetzt aus Kristallchen, ähnlich wie Cellulose, Chitin, Kollagen.

Das Haar bildet ein Beispiel für ein kompliziertes faseriges Gebilde, bei dem mindestens drei in bezug auf ihre biologischen Strukturelemente sowie auf ihre chemische Zusammensetzung verschiedene Schichten übereinander liegen. Auch hier zeigen sich bei der Röntgenuntersuchung Kristallinterferenzen.

Wir finden in all den faserigen Gebilden mit Abweichungen im einzelnen gewisse Gleichmäßigkeiten im Aufbauschema, die die Faserform bedingen:

1. Ihre kleinsten Raumelemente zeigen denselben regelmäßigen Gitteraufbau wie Kristalle<sup>1)</sup>. Durch eine Kette hintereinanderliegender Kristalle läßt sich in einer Richtung immer entweder eine Gerade oder eine Spirale derart ziehen, daß eine Kristallachse mit ihr parallel ist. (Oft ist diese Linie parallel der Faserachse.) Die anderen Kristallachsen können alle möglichen Lagen einnehmen. Da diese Anordnung der Kristallchen, die auch sonst von Wichtigkeit ist, zuerst bei den natürlichen Fasern gefunden wurde, hat man sie als Faserstruktur bezeichnet.

2. Eine Anzahl paralleler Kristallketten bildet eine selbständige Fibrille (Primitivfaser).

3. Eine Anzahl paralleler Fibrillen bildet entweder ein Faserbündel (Elementarzelle bei der Cellulose, Kollagenfaser) oder eine Membranschicht (Balkenlage: Chitin).

Es scheint, als seien die Faserbündel öfters von einer Hülle oder von Fibrillen umkleidet, wie dies bei der Aufquellung z. B. der Cellulose sowie der Kollagenfaser sichtbar wird.

Es liegt nahe, auf diesen Grundlagen eine Systematik der organischen Fasern aufzubauen, wobei als weiteres Merkmal die geometrische Lage der Fibrillen zur Faserachse und dieser zum Gewebe dienen kann.

Die ältere Biologie hat sehr lebhaft darüber diskutiert, ob die Membranen durch Intussuszeption oder

Apposition wachsen, ob die neugebildete Substanz in die bereits vorhandene in Lücken hinein- oder an sie herangebracht wird. Wir wissen auch heute nicht, auf welchem Wege die Formen des Organismus oder nur die Strukturelemente der formgebenden Substanz entstehen.

Es scheint ziemlich sicher zu sein, daß das Primäre die Bildung einer nichtstrukturierten Gallerte ist, in der sich die Fibrillenelemente entwickeln. Weder bei der Cellulose, noch beim Chitin, noch beim Kollagen weiß man aber, ob die gallertartige Substanz sich in die Fasersubstanz umwandelt, oder ob in die Gallerte ein anderer Stoff eintritt, aus dem die Fibrillen gebildet werden<sup>2)</sup>.

Die Entstehung der Kristallchen vollzieht sich auch hier in zwei Phasen, aber vielleicht geht die „Häufung“ mit der chemischen Synthese Hand in Hand. Die junge Cellulose, wie wir alle sie z. B. im Spargel kennen, das junge Chitin, wie es sich bei der Verpuppung der Insekten findet, bestehen aus lockeren, wasserreichen Teilchen, während die Kristallchen der Cellulosefaser, des Chitins im ausgewachsenen Insekt kompakt und ungequollen sind. Wir haben es also mit der Umwandlung von amorphen Kolloidmizellen in Kristallchen zu tun.

Für die Entstehung der Faserstruktur aus ungeordneten Kolloidmizellen zu Kristallchen hat man vielleicht ein Modell in der Gewinnung des Kunstseidefadens nach dem sogenannten Streckspinnverfahren, wie man es für Kupferseide anwendet. Ein Faden der viscosen Kupferammoniak-Cellulolösung vom Durchmesser 1 mm tritt in strömendes Wasser und wird von diesem ausgezogen, „verstreckt“, wobei die Kupferammoniakverbindung von der Cellulose abgespalten wird. Man erhält eine z. B. tausendmal dünner Cellulosefaser, deren Kristallchen Faserstruktur zeigen. Es kann hier nur der Zug sein, der die Celluloseteilchen veranlaßt hat, eine Kristallachse — offenbar die, in der die Kristallisationsgeschwindigkeit am größten ist — in die Faserrichtung zu stellen. Es liegt nahe, ebenso Zug oder Druck bei den Vorgängen der Faserentstehung im Organismus anzunehmen. Freilich machen es histologische Beobachtungen z. B. über die Bildung von Kollagenfasern schwierig, eine nähere Vorstellung über die Art zu gewinnen, wie solche Kräfte einwirken.

#### Mechanische Eigenschaften.

Die mechanischen Eigenschaften eines Stoffes werden gekennzeichnet durch das Verhalten seiner Form gegen äußere Kräfte. Die Zerreißfestigkeit lehrt die Grenze der erlaubten Beanspruchung kennen. Die Dehnung charakterisiert man praktisch meist durch

<sup>2)</sup> Es sind auch Zellgewebekulturen aus hoch organisierten Organismen, die in geeigneten Nährösungen gezüchtet worden waren, untersucht worden. Neu gebildete Zellen aus Herzpräparaten vom Huhn und der Ratte zeigten im polarisierten Licht selbst bei Anwendung sehr empfindlicher Methoden (siehe Dr. A. Pöhler, Ein Glimmerplättchen Grau I. Ordnung zur Untersuchung sehr schwach doppelbrechender Präparate, Ztschr. f. wissensch. Mikroskopie, Bd. 38, 1921, S. 29 bis 42) keine Doppelbrechung, und zwar weder isolierte Zellen noch Zellgruppen. Erst bei weiterem Fortschritt der Kultur gaben Zellgruppen, namentlich diejenigen, welche sich zu mehreren parallelen Zellreihen zusammengeschlossen hatten, eine sehr schwache, aber deutlich erkennbare Doppelbrechung. Es liegt mithin auch hier die Vermutung sehr nahe, daß die optische Anisotropie erst in einem späteren Stadium der Entwicklung entsteht. Untersuchungen über dichroitische Erscheinungen an gefärbten Präparaten verliefen negativ. — Die Ausführungen der Versuche verdanke ich Herrn W. Janke. Für die Erlaubnis, die Untersuchungen im Institut für Zellgewebsforschung, Berlin, durchzuführen, bin ich Fr. Prof. Rh. Erdmann zu großem Danke verpflichtet.

<sup>1)</sup> Es gibt nur wenige Ausnahmen hiervon, wie Byssus.

Angabe von Elastizitätsgrenze und Bruchdehnung. Die folgende Tabelle<sup>3)</sup> zeigt Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung bei einigen trockenen Faserstoffen:

Substanz	Reißfestigkeit in kg/qmm	Bruchdehnung in %
Ramie	28,4	1,7
Baumwolle	28,9	1,6
Viscose	15,6	12,7
Naturseide	35,6	18,5
Sehne	55	25
Faser aus Fischschuppe	72	26
Chitin	58	1,3
Wolle	14,5	18,2
Kamelhaar	18,5	38,4

Zum Vergleich sei die Zerreißfestigkeit bei einigen gezogenen Metallen angegeben. Sie beträgt in kg/qmm bei:

Pb 2,1; Ag 29; Cu bis 50; kaltgezogenem Flußeisendraht bis 80; Flusstahl bis 250<sup>4)</sup>.

Hartgezogener Metalldraht ist einer Faser oder richtiger einer Fibrille, wie sie der Organismus bildet, durchaus ähnlich. Er besteht aus kleinen Kriställchen, die nebeneinander liegen, voneinander aber wahrscheinlich durch eine dünne Schicht Fremdstoff getrennt sind. Bei der Röntgendiffraktionsaufnahme ergibt sich eine ähnliche Struktur wie sie die gewachsene Faser zeigt, die Kriställchen liegen mit ihrer Achse parallel zur Drahtachse.

Um die Entstehung der Faserstruktur, die bei jeder mechanischen Bearbeitung der Metalle eintritt, zu deuten, sind Untersuchungen an Metalleinkristallen angestellt worden. Sie haben gelehrt, daß die bleibende Dehnung hauptsächlich auf Abgleitung von Kristallschichten entlang kristallographisch bestimmter Ebenen und Richtungen zurückzuführen ist. Mit fortschreitender Dehnung neigt sich die gleitende Ebene immer mehr, so daß die plastische Kristalldrehung zu einer Drehung des Gitters in bezug auf die Längsrichtung des Kristalls führt. Je weiter dieser Vorgang fortschreitet, desto mehr nimmt die Gleitfähigkeit der gleitenden Fläche infolge auftretender Unregelmäßigkeiten in den Atomlagen ab, der Kristall verfestigt sich. Der Umfang der Verfestigung hängt davon ab, inwieweit der Kristall seinen Drehungsmechanismus entfalten kann. Die gleichen Vorgänge müssen sich abspielen, wenn viele kleine Kriställchen nebeneinander im Metall liegen, nur werden die Drehungen und Abgleitungen verhindert durch die gegenseitige Behinderung der Kriställchen. Es wird also nicht etwa eine ideale Umordnung eintreten, sondern die Kriställchen werden dem Zwange eben nur nach Möglichkeit folgen. Die Behinderung des Drehungsmechanismus führt zu einer starken Verbiegung der Gleitschichten und damit zu erheblich größerer Verfestigung als im Einkristall.

So deutet man beim Metall die plastische Dehnung, die bleibende Verlängerung durch Einwirkung des Zuges. Die reversible Dehnung wird durch örtliche Verschiebungen der Atome in ihrer Gitterlage erklärt;

<sup>3)</sup> Die Zahlen für Ramie, Baumwolle, Viscose, Naturseide, Wolle und Kamelhaar entstammen der Arbeit von Kargier und Schmidt, Ztschr. f. techn. Phys., 6. Jahrg., Nr. 4, 1925. Sie sind bei absoluter Trockenheit erhalten. — Die Zahlen für die beiden Kollagenfasern (Schwanzsehne der Ratte und isolierte Faser aus der Fischschuppe des Megalops trisoïdes) und Chitin (eine Balkenlage aus der Flügeldecke des Goliathkäfers) sind von Fr. W. Schulz gemessen, und zwar in lufttrockenem Zustand.

<sup>4)</sup> Die Zahlen sind der 5. Aufl. von Landolt-Bornstein entnommen.

das Zerreissen durch die triviale Tatsache, daß jedes Material von Sprüngen und Rissen durchsetzt ist, die sich durch Zug oder Druck bis zur Materialwand fortsetzen. Das Reißen ist also ein statischer Vorgang, die Zerreißfestigkeit keine von dem Feinbau der Materie bedingte Stoffkonstante. Durch sorgfältige Einrichtungen beim Wachstum und in der Strukturordnung weiß die Natur der organischen Faser äußerste Festigkeit zu geben.

Bei den natürlichen Faserstoffen, die übrigens Anlaß waren, die eben erwähnten Untersuchungen an Metallen anzustellen, sind die plastischen Dehnungsscheinungen auf andere Weise zu erklären. Die Dehnungskurven verschiedener Fasern aus Cellulose (Baumwolle, Ramie, Kunstseide), natürlicher Seide, tierischem Haar (Wolle, Kamelhaar) bei variabler Feuchtigkeit zeigen deren außerordentlich starken Einfluß.

Bei Ramie (Fig. 1) und Viscose (Fig. 2) findet man die größte Dehnbarkeit beim höchsten Wassergehalt. Bei Baumwolle ist gleichfalls die Bruchdehnung am größten bei 100% Feuchtigkeit, der abweichende Kurvenverlauf sowie die Zunahme der Reißfestigkeit hängen zweifellos mit der Tordierung zusammen.

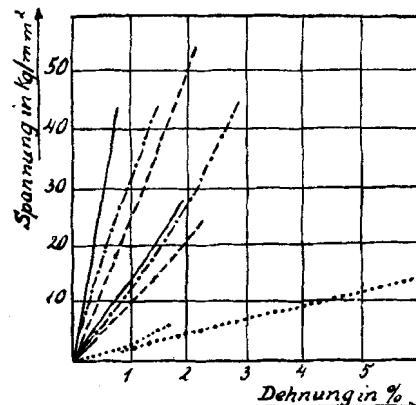


Fig. 1. Dehnungskurve von Ramie bei verschiedener Luftfeuchtigkeit.

Die in nicht vollständig trockener Luft gewonnenen Dehnungskurven der natürlichen Seide zeigen einen spitzeren Winkel gegen die Dehnungssachse als die in trockener Atmosphäre aufgenommenen, ohne daß aber eine Beziehung zwischen Neigungswinkel und Luftfeuchtigkeit auftrate. Die Bruchdehnung steigt dagegen regelmäßig mit der Luftfeuchtigkeit.

Bei den Haaren zeigt die Dehnungskurve (Fig. 3) starke Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Die Dehnungskurve ändert ihre Form, bei geringerer Reißfestigkeit wird höhere Bruchdehnung erreicht.

Fig. 4 gibt die Dehnungskurven von Chitin und den beiden untereinander sehr ähnlichen Kollagenfasern bei normaler Luftfeuchtigkeit.

Sieht man vom tierischen Haar ab, so lassen sich die Beobachtungen durch die Annahme deuten, daß die natürlichen Fasern ein zweiphasiges System bilden, bestehend aus Kriställchen und einer Einbettungssubstanz. Die Einbettungssubstanz erweicht durch Aufnahme von Wasser und leistet der Verrückung der Kriställchen infolge des Zuges einen um so geringeren Widerstand, als sie Wasser aufgenommen hat<sup>5)</sup>. Die Kriställchen selbst werden durch mechanische Beanspruchung gegen einander verrückt und verdreht, nicht aber finden bei ihnen, soweit bisher festgestellt werden konnte, Gleitungen statt wie bei den Metallkristallen. Je mehr Fremdstoffe in der

<sup>5)</sup> Ist die Faser tordiert (Baumwolle), so wirken seifliche Drücke mit, das Gesamtbild ändert sich weitgehend.

Kittsubstanz der Faser sind, um so größer ist ihre Fähigkeit zu quellen, eine Erfahrung, die von Bedeutung für die Herstellung von Kunstseide ist; z. B. sind die aus Baumwolle gewonnenen Fasern wasserunempfindlicher als die ceteris paribus aus Holzzellstoff hergestellten.

Dafür, daß die Kriställchen selbst nicht deformierbar sind, spricht auch, daß sich Filme weder aus Gelatine oder Cellulose noch einer verwandten Substanz walzen lassen, ohne zu bersten. Bei sehr tiefen Temperaturen ( $-185^{\circ}$ ) ändert sich die Zerreißfestigkeit eines Cellulosefilms nicht, dagegen verschwindet seine Dehnbarkeit vollkommen: die Kittsubstanz ist glasartig erstarrt.

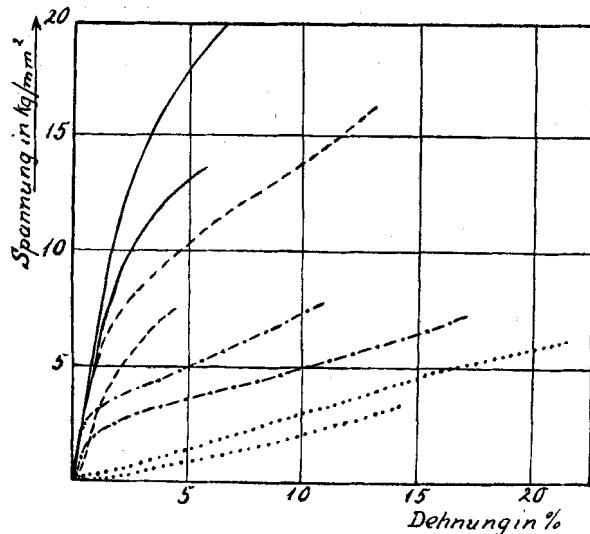


Fig. 2. Dehnungskurve von Viscose bei verschiedener Luftfeuchtigkeit.

Natürliche Cellulosefasern sowie Seide zeigen keine wesentliche Verfestigung bei der Dehnung, dies ist dagegen bei Kunstseide der Fall, ferner bei Wolle. Bei der Viscose sind anfangs die Kriställchen fast völlig ungeordnet; besonders durch wiederholte Dehnung tritt eine gewisse Ordnung und Hand in Hand damit Verfestigung ein. Dies kann sich wohl nicht anders als durch Homogenisierung der Zwischensubstanz zwischen

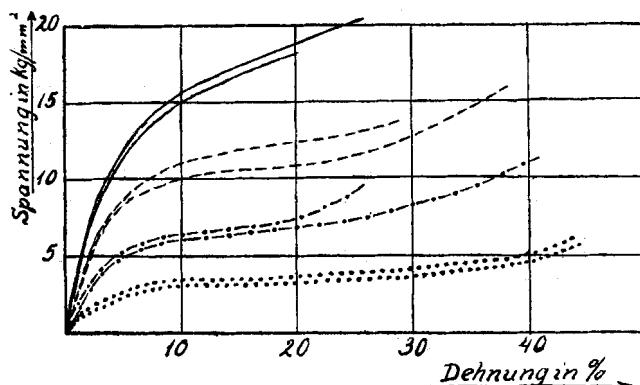


Fig. 3. Dehnungskurve von Schafwolle bei verschied. Luftfeuchtigkeit.

In den Kurventafeln 1—3 bedeuten:  
 — bei 0% relater Feuchtigkeit.  
 - - - " 50% "  
 - - - " 70% "  
 - - - " 100% "

den immer mehr gegeneinander geordneten Kriställchen verstehen lassen. In der homogenen Verteilung von Kriställchen und Kittsubstanz glauben wir die Bedeutung der Faserstruktur für die Festigkeit der Naturfasern zu erfassen.

Das tierische Haar mit seinem komplizierten Aufbau zeigt auch ein besonders kompliziertes Verhalten. Seine elastischen Eigenschaften sind abhängig nicht nur von dem Wasser-, sondern auch von dem Fettgehalt. Besonders eingehend sind diese Untersuchungen am technisch wichtigen Wollhaar durchgeführt worden. Viel stärker als die einfach gebauten Fasern zeigt es die Eigenschaft der reversiblen Dehnung<sup>a)</sup>, die auch seine besondere Verwendung in der Textilindustrie bedingt. Nach

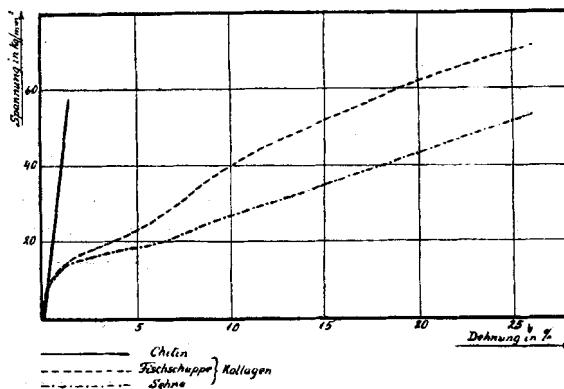


Fig. 4.

Beanspruchung zeigt das Wollhaar Hysteresis, es kehrt nicht sogleich, sondern erst allmählich zu seiner früheren Länge und Form zurück. Je öfter und je schneller nacheinander die Belastung erfolgt, desto größer ist die bleibende Dehnung, desto mehr hat das Haar von seiner reversiblen Dehnbarkeit verloren. Auch hierbei spielen Feuchtigkeit und Fettgehalt des Haars eine erhebliche Rolle. Es ist klar, daß die Hysteresis bei der industriellen Verarbeitung von größter Wichtigkeit ist. Je mehr man es darauf anlegt, schmiegsames und elastisches Gewebe zu bekommen, desto wichtiger ist es, daß das Haar bei der mechanischen und chemischen Behandlung nicht geschädigt wird, d. h. daß seine elastischen Eigenschaften erhalten bleiben. In je größerem Maßstabe und um so maschinenmäßiger die Verarbeitung erfolgt, je mehr die Geschwindigkeit in der Industrie die Hauptrolle spielt, desto schwerer gelingt es, das Haar unbeschädigt durch die Fabrikation zu bringen; es ist die technische Aufgabe, die Schädigungen auf ein Mindestmaß herabzudrücken. Man kann nicht sagen, daß dieses Ziel bei unserer heutigen Art der Wollverarbeitung im allgemeinen erreicht wird.

#### Chemisches.

Die natürlichen Faserstoffe, an und für sich nicht zahlreich, gehören nur wenigen Gruppen im Systeme der organischen Chemie an. Die Cellulose ist ein Polysaccharid; Seidenfibrin, Kollagen gehören zu den eiweißartigen Skleroproteinen, und Chitin steht zwischen diesen beiden Gruppen. Es handelt sich also durchaus um sogenannte hochmolekulare Verbindungen, über die man in den allerletzten Jahren gegen frühere Zeiten stark geänderte Anschaulungen gewinnt. Polysaccharide, Eiweißstoffe und ebenso Chitin werden nicht mehr als Kohlenstoffketten angesehen, die durch Sauerstoff- oder Stickstoffbrücken zu einer langen Reihe verknüpft sind, sondern als Anhydride von Mono- oder Disacchariden, von Aminosäuren oder Peptiden, von Aminozuckern, die nicht allzu große Bausteine bilden. Welcher Art die Vereinigung sei,

<sup>a)</sup> Die hier ähnlich wie beim Kautschuk auf der Existenz eines zweiphasigen Systems beruhen mag, wobei die durch Oberflächenspannung bedingte reversible Formveränderung der einen Phase den Vorgang beherrscht.

ist nicht festgestellt. Es sei gestattet, die Vermutungen der einzelnen Forscher darüber unerörtert zu lassen und nur auf gewisse Beobachtungen hinweisen zu dürfen, die die Eigenart der Probleme beleuchten. Zunächst bei der Cellulose.

Das Problem des Cellulosechemikers kann man vielleicht so aussprechen: Warum verhält sich in einer Reihe von Reaktionen das Cellulosekriställchen wie ein einziges chemisches Molekül, während der Kristall in anderen Fällen in seine Bausteine bzw. deren Umwandlungsprodukte zerfällt? Nitriert man Cellulose, so erhält man Fasern aus Nitrocellulose, von denen man seit langer Zeit weiß, daß sie denen des Ausgangsmaterials unter dem Mikroskop völlig gleichen. So zeigt Schießbaumwolle dieselbe Korkzieherstruktur wie die natürliche Baumwolle. Der Vorgang läßt sich nur so erklären, daß die Cellulosekriställchen sich in Nitrocellulosekriställchen umgewandelt haben, ohne ihre gegenseitige Lage im Kristall zu verschieben und ohne ihre Größe und äußere Form sehr wesentlich zu verändern. Dies läßt sich unter zwei Voraussetzungen erklären: einmal, daß die Kriställchen in der Einbettungssubstanz festgehalten werden, und dann, daß, während sich die Umsetzungen an der Hydroxylgruppe vollzogen haben, die Verknüpfung der Bausteine erhalten geblieben ist. Löst man solche, durch vorsichtige Behandlung gewonnene Nitrocellulose in Aceton auf, dann erhält man eine kolloide Lösung, deren Teilchengröße von der der festen Nitrocellulose nicht wesentlich verschieden ist. So wurde durch die Röntgenuntersuchung eine maximale Teilchengröße von  $100^3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  für Ramiecellulose, von  $>100^3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  für deren Nitrierungsprodukt und durch Diffusion der kolloidgelösten Nitrocellulose ein mittlerer Teilchendurchmesser von 66 bis  $186 \cdot 10^{-24} \text{ cm}$  gefunden. Nitrierung sowie Auflösung haben sich also unter Erhaltung der Gesamtzahl der zusammenhängenden Atome vollzogen, wie wenn etwa Benzol nitriert und das Reaktionsprodukt aufgelöst worden wäre; der Cellulosekristall hat sich wie ein großes Molekül verhalten.

Läßt man dagegen starke Säure oder Oxydationsmittel auf die Cellulose einwirken, so zersplittern die Cellulosekriställchen und liefern Gemische aus verschiedenartigen Verbindungen. Solange man an die Kettenformel der Cellulose glaubte, hielt man diesen Vorgang in enger Analogie mit Disacchariden usw. für hydrolytisch. Heute wissen wir, daß das Wesen dieser Reaktionen, die am Brückensauerstoff einsetzen, uns unbekannt ist und eines völlig neuen Studiums bedarf.

Nicht weniger als bei der Cellulose verstoßen Beobachtungen an Skleroproteinen gegen ältere Meinungen. Die Hydrolyse von Seidenfibrin oder Gelatine, die sich unmittelbar vom Kollagen ableitet und nicht wesentlich chemisch verschieden von ihm sein kann, liefert eine große Anzahl von Aminosäuren. Wären diese alle im „Baustein“ des Proteins enthalten, so müßte ihm ein Molekulargewicht von einigen 10 000 entsprechen. Nun zeigt aber die Röntgenuntersuchung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit, daß die Größe eines Bausteins mehrere Hundert nicht überschreiten kann. Ebenso ist für das ermittelte Kristallsystem sehr unplatibel, daß eine chemisch so komplizierte Substanz vorliegt. So bleibt kaum ein anderer Schluß übrig, als daß diese Eiweißkörper eigentlich ziemlich einfach zusammengesetzt sein und die Mehrzahl der ermittelten Aminosäuren nicht der Hauptsubstanz, sondern Beimengungen angehören müssen. Damit wird die Möglichkeit, Stoffe ähnlicher Art durch die chemische Synthese zugänglich zu machen, in die Nähe gerückt.

### Das technische Problem.

Die von der Natur dargebotenen Fasern finden mannigfaltige technische Verwendung: die Kollagenfasern in ihrem Verband der tierischen Haut; Baumwolle und Bastfasern, Seide, das tierische Haar als Textilien; Holzzellstoff für Papier. Industrien, die teilweise zu den ältesten Kulturrennenschaften gehören und die einst die glänzende Entwicklung der Maschinenindustrie und der chemischen Veredelung zu kombinieren wußten, in denen nicht, soweit sie mechanischer Natur sind, umwälzende technische Neuerungen zurzeit erwartet werden dürften, wie auch der Chemiker zumeist nur vor der Aufgabe steht, die Eigenschaften der Rohstoffe mit seinen Mitteln möglichst wenig zu mindern, Verluste zu verhindern, Abfallstoffe neuer Verwendung zuzuführen. Auch Veränderungen in der Auswahl der natürlichen Rohstoffe, wie etwa vor 100 Jahren die Verdrängung der Wolle und des Leinens durch die Baumwolle, haben sich nur mehr in geringerem Maße, etwa im Sinne einer besseren Ausnutzung der Abfälle und einer Zurückdrängung des Leinens vollzogen.

Das technische Problem, das auf Grund neuer Erkenntnis des Faserstoffaufbaus sich erhebt, liegt, wie uns scheint, zunächst nicht in erster Linie im Gebiete der altbestehenden Industrien; es heißt Verdrängung der natürlichen Faser durch die künstliche. In welche Richtungen sich die Entwicklungsmöglichkeiten bewegen, möge kurz angedeutet werden.

Die älteren Versuche, andere Ausgangsprodukte als Cellulose anzuwenden, wie Gelatine, Kasein usw., sind als mißglückt anzusehen. Der Grund liegt, äußerlich gesehen, an der geringen Festigkeit der Produkte, besonders im nassen Zustande, grundsätzlich: an der ungeeigneten Feinstruktur.

Die gebräuchlichen Verfahren zur Kunstfaserherstellung benutzen sämtlich folgendes Prinzip: Dispergierung der natürlichen Faser bis zur Isolierung der Kriställchen (Kolloidmizell) und neuerliche Verkittung dieser zum unendlich langen Faden. Verschieden ist die Methode der Dispergierung, dem Wesen nach gleichartig die Fadengewinnung: Erstarrenlassen einer dickflüssigen Dispersion. Es ist nicht anzunehmen, daß sich zunächst an der bereits sehr gut ausgearbeiteten mechanischen Methodik eine grundlegende Änderung vollziehen wird; voraussichtlich ist in der Hauptsache nur eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit zu erwarten.

Für die Auswahl des chemischen Verfahrens sind verschiedenartige Motive maßgebend, in erster Linie natürlich das wirtschaftliche, dem die Viscose ihre beherrschende Stellung verdankt. Zweitens setzen sich Qualitätseigenschaften durch — wozu wie bei so vielen textilindustriellen Fragen auch ästhetische Momente gehören —, hierfür ist das Erscheinen der Acetatseide trotz ihres hohen Preises ein Beispiel.

Die sehr plötzlich gestiegerte Produktion der Kunstfaser, die z. B. in Deutschland heute als Überproduktion bezeichnet wird, hat, ganz abgesehen von Nachwirkungen kriegszeitlicher Gedankengänge, dahin geführt, daß sich manche Produzenten auf die Gewinnung von Fasern mit Sondereigenschaften verlegen; abgesehen von der Fadenstärke werden Glanz, Oberflächenform (wellige Form) variiert. Während besonders die Massenproduktion ein gutes, möglichst gleichmäßiges Durchschnittsprodukt herstellt, will man auf anderer Seite die Qualität steigern. Neuartige Verwendungszwecke, die Verarbeitung nach anderen als nach Seidenverspinnungsverfahren, Vermischung mit anderen Fasern werden angestrebt. Es wird versucht, der Wolle Fasern beizumengen. Man erreicht

so neuartige Farbeffekte, wenn auch manche Eigenschaften, wie der Griff, leicht leiden; das Verfahren kann im wesentlichen nur bei kurzlebigen Modestoffen, nicht bei solchen aus wertvoller Wolle, von Bedeutung sein. Wichtiger könnte die Verwendung in der Baumwollindustrie werden.

Kurz, mit dem vergrößerten Umfang der Herstellung und der Erschließung neuer Gebiete sind neue technische Probleme aus wirtschaftlichen Motiven heraus entstanden. Hierbei hat sich zweifellos das Qualitätsniveau des Produktes stetig verbessert; vor allem gelang es, die Wasserfestigkeit erheblich zu steigern.

Aber die Problemstellung des Chemikers liegt darin, durch die tiefere Erkenntnis der Faserstruktur und ihrer physikalischen Bedeutung, durch Beherrschung der hochmolekularen Stoffe zur Faserstoffsynthese zu gelangen. Die komplizierte Feinstruktur der gewachsenen Faser in Pflanze und Tier ist mechanisch nicht nachzuahmen, beim Verfahren der Seidenspinner wird man bleiben; aber in der Erweiterung und der Zielbewußten Schaffung neuer Faserstoffe liegt das Ziel.

\*

Seitdem die Industrie den Erfolg systematischer Laboratoriumsarbeit zur Überwindung technischer Hindernisse erfaßt hat, bedient sie sich dieses Hilfsmittels. Dort, wo sie das Problem der Faserstoffforschung zuerst in seinem Umfang begreift, wird sie einen wesentlichen Schritt in der Erkenntnis der organischen Naturstoffe tun, deren fortschreitende experimentelle Durchdringung den nächsten großen technischen Kulturfortschritt bilden könnte.

[A. 28.]

## Die Rauchgasschäden der Vegetation im Licht der Stoffwechselpathologie.

Von Prof. Dr. KURT NOACK.

Mitteilung aus dem botanischen Institut der Universität Erlangen.

(Eingeg. 10. Nov. 1925.)

Die zahlreichen Studien über die pflanzenschädliche Wirkung der Rauchgase, bzw. deren ausschlaggebender Komponente, der schwefligen Säure, haben nach der formalen Seite hin reichliches Material erbracht, geben jedoch keine Möglichkeit, eine lückenlose Kausalreihe vom Eindringen des Schwefeldioxyds in die Pflanze bis zum Eintritt pathologischer Erscheinungen oder des Todes herzustellen. Die Gründe hierfür sind folgende: 1. Meist wurden Pflanzen mit hoher Organdifferenzierung (Kräuter, ja ganze Bäume) untersucht, so daß nicht entschieden werden kann, welche der zahlreichen, tatsächlich nachweisbaren Einzelstörungen, wie Hemmung des Assimulations- und Atmungsstoffwechsels, Behinderung des Wassertransports, Bodenauslaugung usw. als unmittelbare Ursache des pathologischen Zustands anzusprechen ist. 2. Die im Experiment angewandten Beräucherungsmethoden waren wohl der Quantität, nicht jedoch der Einwirkungsdauer nach so beschaffen, daß sie die physiologische Herauslösung eines bestimmten Teilprozesses im pathologischen Geschehen ermöglicht hätten. Nur eines steht in dieser Hinsicht mit Sicherheit fest: Die belichteten grünen Pflanzen besitzen eine besonders große Empfindlichkeit gegen Rauchgase, wie auch die Kohlensäureassimilation der gegen Rauchgase empfindlichste Stoffwechselvorgang ist. Aber diese Feststellung gibt keine unmittelbare Kausalerklärung für die schweren sichtbaren Schädigungen, zumal diese so frühzeitig einsetzen, daß an ein durch die Assimilationssättigung bedingtes Verhungern der Pflanze nicht gedacht werden kann.

Ebenso kommt, wie nachher gezeigt wird, das bekannte Symptom der Chlorophyllausbleichung nur als Folgeerscheinung der Rauchgasvergiftung in Betracht.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Chemismus der Kohlensäureassimilation gelang es mir, die Vorgänge bei der Schwefeldioxydvergiftung der chlorophyllhaltigen Pflanzen dem Verständnis näher zu bringen<sup>1)</sup>.

Zur Untersuchung verwandte ich das im Wasser untergetaucht lebende Moos *Fo ntinalis*, eine Pflanze, die schon häufig zu Assimilationsversuchen gedient hat und die fast ausschließlich aus mikroskopisch dünnen, nur grüne Zellen enthaltenden Blättchen besteht. Dadurch fallen alle die Schwierigkeiten weg, die bei den üblichen Rauchgasversuchen mit Luftblättern durch deren Dicke, durch die Anwesenheit der schwer durchlässigen Epidermis und der sehr sensiblen Spaltöffnungsapparate, der Gaseintrittspforten, die Ergebnisse trüben. Außerdem erlaubt die genannte Versuchspflanze, die schweflige Säure in Form einer leicht dosierbaren Natriumbisulfatlösung anzuwenden und den Assimilationsgaswechsel, das heißt den hierbei ausgeschiedenen Sauerstoff in einfacher Weise nach dem Winkler-Rominischen Verfahren zu bestimmen.

Vorversuche ergaben, daß eine Störung der Kohlensäureassimilation auch eintritt, wenn die Bisulfitbehandlung im Dunkeln vorgenommen wird und die anschließende Assimilationsuntersuchung in reinem, kohlensäurehaltigem Wasser erfolgt; damit ist eine weitere Vereinfachung gegeben. Die Pflanzen wurden daher nach Bestimmung ihrer normalen Assimilationsleistung 24 Std. im Dunkeln mit einer 0,0005% igen Natriumbisulfatlösung behandelt, 5 Std. gründlich ausgewaschen und hierauf mehrere Tage lang bei starker konstanter Belichtung und 10° auf ihre Assimilationsleistung untersucht. Gleichzeitig wurde an Dunkelkontrollen der Atmungsgaswechsel bestimmt. Es zeigte sich, daß die Assimilation schon in den ersten, auf die Vorbehandlung folgenden Zeitschnitten auf ein Minimum zurückging und vom dritten Tage an völlig sistiert war; vom vierten Tage an machte sich rasch fortschreitendes Ausbleichen und Absterben der Blätter unter steigender Sauerstoffabsorption bemerkbar. Der Gaswechsel der Dunkelkontrollen, d. h. die Atmung, nahm innerhalb der vier Tage nur unwesentlich ab; außerdem waren die Blätter in diesem Fall durchweg lebend und normal grün geblieben und zeigten, am fünften Tag belichtet, sogar noch Assimulationsfähigkeit. Dieser Grundversuch ergibt die Möglichkeit, den Komplex der Schwefeldioxydschädigung in einzelne Glieder zu zerlegen.

In Anbetracht der starken Beteiligung des Lichtes war zunächst mit der an sich unwahrscheinlichen Möglichkeit zu rechnen, daß die Giftigkeit der schwefligen Säure durch Belichtung eine unmittelbare Steigerung erfährt. Dies konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß sich mit einem von der schwefligen Säure stark verschiedenen und chemisch trügeren Stoff, dem Phenylurethan, genau die oben beschriebenen Wirkungen erzielen ließen. Diese Tatsache weist noch einen Schritt weiter; sie zeigt, daß die unmittelbare Ursache des Absterbens schwefligsäurekranker grüner Pflanzen im Licht nicht unmittelbar auf der Wirkung der schwefligen Säure beruhen kann; Phenylurethan ist eine verhältnismäßig ungiftige Substanz, deren ausgesprochene Wirkung auf den Assimilationsapparat (Hemmung der Assimilation) nach O. Warburg lediglich auf ihrer Oberflächenaktivität beruht. Wenn nun, wie ich feststellte, das Phenyl-

<sup>1)</sup> K. Noack, Z. f. Botanik 17, 481—548 [1925].