Werk

Titel: Über den Feinbau der Faserstoffe

Autor: Herzog, R. O.

Ort: Berlin

Jahr: 1924

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0012|log695

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

info@digizeitschriften.de

und ob die von CATALAN in dieser Weise vorgenommene Vervollständigung richtig ist, möchten wir noch dahingestellt sein lassen. Jedenfalls liegt aber in dem Anwachsen von r eine auffällige Gesetzmäßigkeit, für deren Verständnis nach der neuesten Arbeit von LANDÉ und HEISENBERG schon bedeutsame Ansätze vorliegen. Nach dieser Arbeit scheint auch Aussicht zu bestehen, daß wir allmählich hinter das Rätsel der Spektren kommen, die, wie z. B. die Spektren der Edelgase und der Elemente der IV. und V. Vertikalreihe des periodischen Systems, keinen gewöhnlichen Multiplettcharakter zeigen. Die Aufspaltungen der Energiestufen dieser Spektren folgen nicht der Landéschen Intervallregel und auch die Zeemaneffekte ihrer Linien lassen sich nach den bisherigen Landéschen Regeln nicht deuten. Nach LANDÉ und HEISENBERG handelt es sich hier um sogenannte Multiplettsspektren höherer Ordnung, deren Entstehung man nach demselben „Verzweigungsprinzip" verstehen kann, das auch zur Erklärung der Gesetzmäßigkeiten der Tabelle 3 führt. Hierauf näher einzugehen, dürfte aber noch verfrüht sein. Die Entwicklung ist hier noch völlig im Fluß. Nach den außerordentlichen Erfolgen, die die Erforschung der Spektren in ganz kurzer Zeit erzielt hat, darf man aber hoffen, daß auch die der Lösung noch harrenden Spektralrätsel — ihre Zahl ist noch groß genug — in nicht zu ferner Zeit gelingen wird.

Über den Feinbau der Faserstoffe[1]).

Von R. O. HERZOG, Berlin-Dahlem.

Vor einigen Jahren wurde mit der röntgenspektrographischen Untersuchung der Faserstoffe begonnen. Qualitativ ergab sich, daß die natürlich gewachsene Cellulose, die Seide — genauer: das Seidenfibroin — und nach Versuchen, die in letzter Zeit mit Herrn GONELL angestellt wurden, auch das Chitin zum großen Teil aus krystallisierter Substanz bestehen. Auch im tierischen Haar, Muskel, Sehne, Nerv spielt die Krystallstruktur eine erhebliche Rolle, aber die Verhältnisse liegen hier komplizierter.

Für die Fortsetzung dieser Studien war es wesentlich, daß nach zwei Seiten hin weitere Unterlagen geschaffen wurden. Einmal haben die Herren MARK und WEISSENBERG mit einer Reihe von Mitarbeitern theoretische und umfangreiche experimentelle Unterlagen über den Feinbau wohlbekannter, relativ einfacher organischer Verbindungen geschaffen, so daß jetzt ziemlich reiche und gesicherte Erfahrungen über die Lagerung der organischen Moleküle im Krystall vorliegen. Zweitens haben die teils theoretischen, teils experimentellen Untersuchungen der Herren MARK, POLANYI, SCHMID und WEISSENBERG Fortschritte in der Erkenntnis der Krystallitanordnung gebracht. Diese breiteren Fundamente gewähren nun auch größere Sicherheit bei der Bearbeitung von komplizierter aufgebauten Naturstoffen, deren chemische Untersuchung mit gewohnter Methodik erst in Entwicklung begriffen und deren histologische Erforschung an die durch das Mikroskop gezogenen Grenzen gebunden ist.

Im folgenden soll zunächst über Fortschritte berichtet werden, die bei der weiteren röntgenspektrographischen Untersuchung der *Cellulose* gewonnen wurden; hierauf werden Beobachtungen an *Chitin* mitgeteilt, einer im tierischen Organismus weit verbreiteten Substanz, der dort eine durchaus ähnliche mechanische Aufgabe zufällt wie der Cellulose in der Pflanze; zum Schluß soll auf einige allgemeine Gesichtspunkte hingewiesen werden, die für die *Erkenntnis der Gerüststoffe* der Organismen von einer gewissen Bedeutung zu sein scheinen.

Die Ergebnisse, die mitgeteilt werden, beruhen auf dem Experiment und seiner Deutung durch Krystallstruktur- und Interferenzlehre. Wird darüber hinaus ein Schluß gezogen, der durch andersartige Voraussetzungen begründet ist, so wird dies ausdrücklich angegeben[1]).

1. *Cellulose.* Bestrahlt man ein Bündel parallelgeordneter Cellulosefasern senkrecht zur Faserachse mit monochromatischem Röntgenlicht, so zeigt eine dahinter angebrachte photographische Platte Interferenzstreifen, Teile von *Debye-Scherrer*-Kreisen, von denen nunmehr etwa 100 vermessen worden sind. Das Ergebnis, zu dem M. POLANYI[2]) vor 3 Jahren gelangt ist, hat sich trotz wesentlicher Erweiterung und Verfeinerung der Versuche nicht grundsätzlich geändert. Die Interferenzen liegen zum allergrößten Teil auf einer einzigen Hyperbelschar [Schichtlinien[3])] und lassen sich insoweit innerhalb der Fehlergrenzen in der gefundenen quadratischen Form unterbringen. Gewisse Ausnahmen hatte POLANYI bereits gefunden, aber zunächst keine Entscheidung darüber getroffen, inwiefern sie das Vorkommen von mehr als einer krystallisierten Substanz in der Cellulose sicherstellen oder aber auf Gitterstörungen von

[1]) Vortrag, gehalten bei der Naturforscherversammlung in Innsbruck 1924.

[1]) Die *Berechnung* des Experiments ist zwar umständlicher als z. B. die der chemischen Analyse, beruht aber nicht auf unsichererer Voraussetzung als diese. Der von einigen Seiten empfundene Widerspruch gegen das chemische „Gefühl" kann nur als stichhaltig angesehen werden, wenn er durch eine gesicherte theoretische Anschauung oder durch ein neues Experiment begründet wird.

[2]) Naturwissenschaften 9, 288. 1921. Siehe auch R. O. HERZOG und W. JANKE, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 385. 1921.

[3]) M. POLANYI, Naturwissenschaften 9, 85. 1921; M. POLANYI und K. WEISSENBERG, Zeitschr. f. Physik 9, 125. 1922.

bisher unbekannter Art zurückzuführen sind. Es handelt sich um folgende Abweichungen:

a) Es ordnen sich die *beiden innersten Punkte am Äquator* des Diagramms nicht in die gefundene quadratische Form[1]).

b) Schiefe Aufnahmen, gegen die 2. und 4. Hyperbel gerichtet, liefern zwei „Aufspaltungen", und zwar zwei neue Punkte auf der vertikalen Mittellinie, *unterhalb der Schichtlinien* in der 2. und 4. Ordnung, die mit der Identitätsperiode, wie sie die zur Faserachse senkrechte Durchstrahlung ergibt, nicht in Übereinstimmung gebracht werden können. (In Fig. 1, einer schematischen Wiedergabe des „aufrechten" Cellulosediagrammes, sind die in *schiefen* Aufnahmen auftretenden Aufspaltungen in der 2. und 4. Hyperbel punktiert eingetragen; *A* Äquator, *M* Mittellinie.)

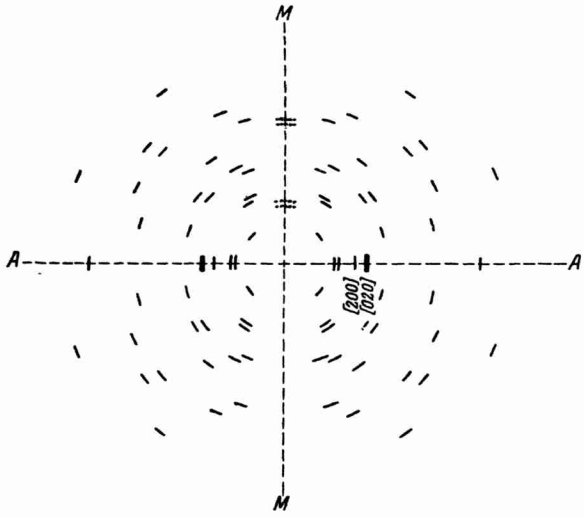

Fig. 1. „Aufrechtes" Cellulosediagramm (schematisch). Die aufgespaltenen Punkte „schiefer" Aufnahmen in der 2. und 4. Hyperbel gestrichelt eingetragen. — *A* Äquator, *M* Mittellinie.

Es ist übrigens die mehr oder weniger scharfe Aufspaltung[2]) von einer ganzen Anzahl von Punkten beobachtet worden.

Nachdem Aufnahmen, die Herr GONELL[3]) mit mechanisch stark beanspruchten Fasern gemacht hat, gelehrt haben, daß sich Irregularitäten des Cellulosegitters in derselben Weise durch Überschneidung kennzeichnen wie bei anderen Gittern (Graphit, gewalzten Blechen) scheint kaum eine andere Deutung der nicht in die quadratische Form passenden Punkte übrig zu bleiben, als daß in der Cellulose *mehr als eine krystallisierte Substanz* vorhanden ist.

Kürzlich hat SVANTE ARRHENIUS[1]) aus reaktionskinetischen Gründen geschlossen, daß Cellulose „kein ganz einheitlicher Körper" sei.

Es lag nahe zu prüfen, inwieweit sich dies bei einer großen Anzahl von verschiedenen Naturfasern nachweisen läßt. Zu diesem Zwecke sind von Herrn GONELL 17 Faserarten verschiedener Herkunft untersucht worden, ohne daß eine Ausnahme gefunden wurde, wenn auch gewisse quantitative Unterschiede vorliegen.

Endlich wurde Tunicin, tierische Cellulose aus dem Tunicatenmantel, aufgenommen. Dieses Präparat lieferte aber *Debye-Scherrer*-Kreise, kein Punktdiagramm, so daß eine sichere Entscheidung, ob präzise Übereinstimmung *aller* Interferenzen mit der pflanzlichen Cellulose herrscht, nicht getroffen werden konnte. Sichergestellt ist die Identität der Interferenzen nur am Äquator. Das gleichzeitige Vorkommen mehrerer Celluloseanteile spricht jedenfalls für ihre nahen chemischen oder physiologischen Beziehungen untereinander.

Das reiche Versuchsmaterial, das bei der Fahndung auf die Komponenten der Cellulose gewonnen wurde, diente auch der Erkenntnis der *Krystallitanordnung*. Sämtliche Bastfaseraufnahmen zeigen mehr oder weniger ideale Punktdiagramme, das Material besitzt also „Faserstruktur", d. h. die Krystalliten liegen wenigstens annähernd mit *einer* Krystallachse in der Faserachse.

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen[2]) der Botaniker an einzelnen Bastarten. Bast besteht aus einer Reihe konzentrischer Schichten, die wie die einzelnen ineinandergeschobenen Teile eines Fernrohres angeordnet sind. Jede Schicht zeigt im Mikroskop Streifungen, von parallelen Fäserchen (NÄGELIS Micellarreihen) gebildet, die eine bestimmte, für jede Schicht charakteristische Neigung zur Achse besitzen. Nach H. REIMERS[3]) ist aber beim Hanf, dem Baste des Maulbeerbaumes, des Hopfens, des Besenginsters nur *eine* Schicht von erheblicher Mächtigkeit, gegen die

[1]) Ändert man die quadratische Form so, daß statt rhombischer monokline Symmetrie gilt, so gelingt die Einordnung der Punkte zwar besser, aber noch immer nicht innerhalb der Messungsfehler.

[2]) Auch die unter b) genannten Punkte, sowohl des Hauptgitters wie des zweiten, sind nochmals aufgespalten (besonders deutlich bei Ginster).

[3]) Vgl. H. W. GONELL, Zeitschr. f. Physik **25**, 118. 1924.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 375. 1924. — P. KLASON, Sv. Papperstd. v. 15. VII. 1924, nimmt auf Grund chemischer Versuche die Gegenwart krystallisierter und amorpher Cellulose an, die bei verschiedenen Pflanzenfasern verschiedene Lagerung gegeneinander besitzen können. Dies steht nicht im Widerspruch mit unseren Anschauungen. Aber es wäre auch denkbar, daß die von KLASON beobachtete Differenzierung auf dem Vorhandensein verschiedener Substanzen im Zellstoff besteht. Hier ist auch auf die bekannte technische Unterscheidung zwischen α-, β-, γ-Cellulose hinzuweisen, die aber jedenfalls zum Teil anders zu deuten ist.

[2]) Ebenso der Doppelbrechung und Quellung. Die Voraussetzung der folgenden Überlegung ist, daß die Achse der Micellarreihe in der Krystallachse liegt.

[3]) Mitt. a. d. dtsch. Forschungsinst. Karlsruhe i. B. 1922, S. 109.

die andere verschwindet. (Letztere liefert also keine Interferenzerscheinungen bei der Röntgendurchleuchtung.) Der Neigungswinkel der Streifungen in dieser Schicht gegen die Faserachse ist in den genannten Fällen im Mittel etwa 2°. Dem entspricht, daß die genannten Bastfasern ein schönes Punktdiagramm liefern. Bei Ramie liegen zwei ungefähr gleich dicke Schichtkomplexe vor, deren Neigung bei breiten Faserzellen um 7,5°, bei schmalen Faserzellen um 4,2° differiert. Diese geringen Unterschiede haben zwar nur einen kleinen, aber, wie die Photometrierung zeigt, merkbaren Einfluß auf das Röntgendiagramm. Größer ist dieser Einfluß bei Flachs, wo zwei Schichtkomplexe vorliegen, ein äußerer rechtsläufiger mit einem Neigungswinkel von 10,1° i. M., ein innerer linksläufiger mit der Neigung von 5°. Das Röntgenbild des Flachses zeigt eher Flecken als scharfe Punkte, außerdem ist es nebelig und verschleiert[1]). Baumwolle, deren korkzieherartige Verdrehung allgemein bekannt ist, liefert ein Bild mit Interferenzstreifen, wie sie bei „Spiralfasern"[2]) zu erwarten sind.

Werden Cellulosefasern *mit starker Natronlauge behandelt* (mercerisiert), und zwar *unter Spannung*, also so, daß Schrumpfen verhindert wird, so zeigen sie — *nach dem Auswaschen der Lauge*[3]) — ein *anderes Punktdiagramm als native Cellulose.*

a) Auf dem Äquator zeigen die Punkte, die der krystallographischen Indizierung 020 und 200 entsprechen, ein wesentlich anderes Intensitätsverhältnis.

b) Die Intensität der beiden Äquatorpunkte, die nicht in die quadratische Form passen, ist stark geschwächt oder sie sind überhaupt verschwunden.

c) Am Äquator tritt ein neuer Punkt auf, dem Durchstoßpunkt des Röntgenstrahls am nächsten gelegen; er paßt sich der quadratischen Form nicht an.

d) Das ganze Gitter, soweit es ohne Mercerisation der quadratischen Form gehorcht, ist — sehr wenig, aber deutlich außerhalb der Messungsfehler — vergrößert[4]).

Fig. 2 gibt eine schematische Darstellung der durch Mercerisation veränderten Interferenzflecken im Äquator (vgl. Fig. 1).

[1]) Dies kann auch mit der vermutlich sehr feinkörnigen inneren Schicht zusammenhängen, die im Mikroskop keine Differenzierung erkennen läßt.

[2]) K. WEISSENBERG, Zeitschr. f. Physik 8, 20. 1921.

[3]) J. KATZ und H. MARK haben das Verhalten der Zellulose *in* Lauge untersucht.

[4]) Diese Veränderungen können sowohl durch Umlagerung der Atomkoordinaten in der Basis als auch durch Eintritt neuer Atome in die Basis zustandekommen. Da die Vergrößerung der letzteren bei nahezu gleichbleibender Dichte nur sehr unbedeutend ist, wird man dazu geführt, daß bei der Mercerisation eine Verschiebung der Atomkoordinaten in der Basiszelle, also entweder eine Verschiebung der 4 C_6...-Ketten gegeneinander oder eine Umlagerung innerhalb der C_6...-Gruppe stattfindet.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Bei der Mercerisation treten chemische Veränderungen im Molekül des die meisten Interferenzen liefernden Cellulosebestandteils ein, und zwar derart, daß sich die Molekulargröße nicht[1]) ändert.

2. Auch in anderen krystallisierten Komponenten treten chemische Veränderungen ein.

Herr GONELL konnte zeigen, daß sich der Fortschritt der Mercerisation röntgenographisch verfolgen läßt. Nach Behandlung von Ramie mit 14 proz. Natronlauge tritt eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses zwischen den unter a) genannten Punkten ein, ohne daß sich aber die Lagen der Interferenzflecke verändern. Dasselbe Ergebnis erhält man mit stärkerer Lauge, wenn man sie nur kurze Zeit einwirken läßt. Mercerisiert man aber mit 30proz. Lauge 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur, so haben sich sowohl die Intensitäten wie die Lagen in der oben beschriebenen Weise geändert. Wurde die Faser bei 0° 3 Stunden lang

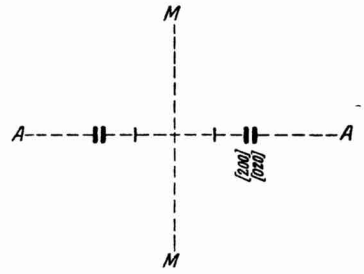

Fig. 2 Interferenzen im Äquator nach Mercerisation (schematisch). *A* Äquator, *M* Mittellinie.

mit 10proz. Natronlauge behandelt, so trat *kein* Effekt ein, obwohl der bekannte mechanische Mercerisationseffekt (Zusammenziehung) stark vorhanden ist. Die röntgenographisch und mechanisch feststellbaren Veränderungen der Cellulose bei der Mercerisation verlaufen *nicht* parallel. Die Vorgänge bei der Mercerisation lassen sich am einfachsten durch die Annahme deuten, daß sich in der Faser zwei chemisch verschiedene, infolge der Laugenwirkung sich mit verschieden großer Geschwindigkeit umwandelnde Stoffe befinden, die mechanisch aneinander gekuppelt sind.

Es ist bemerkenswert, daß sämtliche *Kunstseiden* nicht, wie es nach den ersten Versuchen mit Viscose[2]) schien, das Diagramm der *nativen*, *sondern das der mercerisierten Cellulose* zeigen. Dies wurde durch Beobachtungen an Kupferseide,

[1]) Oder nur unbedeutend, z. B. um H_2O. — Herr K. HESS (Ann. d. Chem. 435, 125. 1923) bemerkt, daß unsere, bereits früher (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 386. 1921) angedeutete „Ansicht" nicht zutrifft. Herr HESS irrt. Es handelt sich nicht um eine Meinung, sondern um ein Versuchsergebnis.

[2]) Vgl. R. O. HERZOG und W. JANKE, Zeitschr. f. Physik 3, 196. 1920; B. B. 53, 2162. 1920.

die fast allein unter den Kunstfasern ein ziemlich gutes Punktdiagramm zeigt, evident. Dieser Unterschied von nativer Zellulose gegen aus Kupferlösung gefällte ist zweifellos auch bei den von K. HESS, W. WELTZIEN und E. MESSMER[1]) erhaltenen Präparaten zu erwarten. Ist diese Annahme richtig, so ist dem Schlusse der Autoren auf die Molekulargröße der Zellulose die experimentelle Unterlage entzogen.

Hydrocellulose, die durch Behandlung von Ramiefasern mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure von 3% oder 78% erhalten worden war, *zeigt das Cellulosediagramm*, eine chemische Veränderung ist also nicht nachweisbar[2]). Die bei der Behandlung zwecks Erhaltung der Faserstruktur angelegte mechanische Spannung bewirkt aber Deformationen (s. oben). Bei schiefer Aufnahme treten in der Mittellinie auf der 4. Hyperbel Überschneidungen der Interferenzstreifen auf[3]).

2. *Chitin.* Es sind 8 Chitinpräparate verschiedener Herkunft[4]) (von Ringelwürmern, Schnekken, Kopffüßern und Insekten in verschiedenen Entwicklungsstadien) untersucht worden. Da ganz allgemein die „Balkenlagen" (Faserschichten) über Kreuz liegen, erhält man Ringdiagramme, aus denen Schlüsse auf den Feinbau nicht gezogen werden können. Durch Behandlung mit einer Mischung von Glycerin und 25 proz. Salzsäure (1 : 2) lassen sich die Schichten trennen. Besonders schöne Lamellen, die ein scharfes Punktdiagramm lieferten, wurden aus der Flügeldecke des Goliathkäfers erhalten, ein unschärferes Punktdiagramm ergab der Rückenschulp von Loligo. Mit diesen Punktdiagrammen sind dann die von den anderen Präparaten erhaltenen *Debye-Scherrer*-Ringe auf Lage und Intensität verglichen worden. Die Verschiedenheit in der Schärfe der Interferenzen weist auf recht verschiedene Teilchengrößen hin, im übrigen wurde — bis auf einen Fall[5]) — Identität in der Lage und Schwärzungsintensität der Interferenzen gefunden.

Zur quantitativen Auswertung des Diagramms diente eine Balkenlage des Goliathkäfers. Die Interferenzen liegen auf *einer* Schar Schichtlinien, und zwar werden 18 Punkte vermessen. Mit Sicherheit festgestellt ist bisher die Identitätsperiode in der Faserachse, und zwar $c = 10{,}44$ Å, die Werte für die beiden anderen Kantenlängen der Zelle[1]) sind noch unsicher, die Symmetrie ist — ebenso wie bei Cellulose und Seide — rhombisch oder monoklin. Das Volumen der Zelle berechnet sich zu etwa 1900 Å^3 [es ist gewiß kleiner als 3500 Å^3 [2])].

Mittels der röntgenspektrographischen Methode ist außer der Cellulose und dem Chitin in den letzten Jahren noch das *Seidenfibroin* von Herrn R. BRILL[3]) untersucht worden. In 9 verschiedenen Seidenarten ist ein und dieselbe krystallisierte Substanz nachgewiesen worden.

3. Überblickt man die bisherigen Ergebnisse dieser Studien, die sich auf 3 verschiedene Typen organischer Verbindungen beziehen, deren Verwendung in der Natur gleichartige Eigenschaften voraussetzt, nämlich erhebliche mechanische Festigkeit und chemische Unempfindlichkeit, so scheinen sie auch auf eine gewisse *Gleichartigkeit im Aufbau dieser Stoffe* hinzudeuten.

In allen Fällen bildet die Hauptmasse ein einziger krystallisierter Stoff oder ein Gemisch solcher. Die Krystalliten liegen mit **einer** *Krystallachse in der Faserachse. Außer den Krystallen sind noch Kittsubstanzen vorhanden, in die sie eingebettet sind.*

Die krystallographische Zelle[4]) übertrifft nicht wesentlich die Dimensionen anderer organischer Verbindungen, wie die folgende Tabelle zeigen mag:

	Cellulose	Seidenfibroin	Chitin	Tetraphenylharnstoff
Zelle in Å^3 [5]).	680	675	CCa 1900 [6])	1965
$n \cdot M$	653	500—660	CCa 1600 [6])	1467

In der Tabelle sind die Werte des aus der gefundenen Zelle und der Dichte berechneten[6]) Produktes $n \cdot M$ enthalten, das entnehmen läßt, wieviel (n) Moleküle (M = Molekulargewicht) in der Zelle liegen. n ist eine ganze Zahl, die von den Symmetriebedingungen des Krystalls abhängt.

Da n nicht kleiner als 1, das Molekulargewicht also keinesfalls kleiner als das Produkt $n \cdot M$ sein kann, lehrt die obige Tabelle noch, daß das Molekulargewicht der untersuchten Verbindungen nicht extrem groß ist. Zum Vergleich ist Tetraphenylharnstoff angegeben, das H. MACK vermessen hat. Die chemische Widerstandsfähigkeit und die damit zusammenhängende Unlöslichkeit der angeführten Faserstoffe muß also auf andere Gründe, vielleicht

---

[1]) l. c. Herr HESS hat die Abweichung der beiden verglichenen Gitter von 2—3% als Übereinstimmung gedeutet. Die neueren Versuche, mit erhöhter Meßgenauigkeit ausgeführt, zeigen aber, daß die Abweichungen von dieser Größe — und auch kleinere — durchaus systematischer Natur sind und gewiß außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Demnach bedarf der frühere Befund einer experimentellen Kontrolle (das. S. 142).

[2]) Gewisse Abweichungen zeigen sich bei den nicht zum Hauptanteil gehörigen Punkten.

[3]) Siehe H. W. GONELL, l. c.

[4]) Für Beschaffung der Präparate und Beratung sind wir Herrn Professor P. SCHULZE-Rostock und Herrn Dr. KUNIKE zu großem Dank verpflichtet.

[5]) Kiefer von Eunice (Ringelwurm).

[1]) Elementares Parallelepiped.

[2]) Aus dem bisher gefundenen Volumen $V \backsim 1900$ Å^3, der Dichte (d) = 1,4 und dem Molekulargewicht (M) von $C_{14}H_{16}O_{10}N_2$ ergäbe sich für die Anzahl der Moleküle in der Zelle (n) aus der Gleichung: $V = \frac{n \cdot M}{d \cdot 0{,}61} \cdot 10^{-24}$, daß $n = 3{,}8$, d. h. daß 4 Moleküle in der Zelle lägen.

[3]) Ann. d. Chem. **434**, 204. 1923.

[4]) Der kleinste Teil eines Krystalls, der bereits alle Symmetrieeigenschaften des Krystalls zeigt.

[5]) Å^3 = 10^{-24} cm^3.

[6]) Vgl. diese Spalte Anm. 2.

z. T. auf das gemeinsame chemische Aufbauprinzip zurückgeführt werden.

Die *Entstehung der Faserstruktur* im Organismus findet so statt, daß die zunächst wahrscheinlich in amorphen, voneinander getrennten Tröpfchen abgelagerte Substanz mit der Krystallachse der größten Wachstumsgeschwindigkeit infolge von Zug in der Faserachse auskrystallisiert. Dies lehrt das Röntgenbild der natürlichen Seide, ebenso das der Kunstseide, die nach dem Kupferoxydammoniakverfahren gewonnen ist; ihr Punktdiagramm weist dieselbe Lagerung der Krystallite gegeneinander auf wie das der natürlich gewachsenen Cellulose. Auch der *Asbest* ist so entstanden; sein Röntgendiagramm zeigt nahezu ideale Faserstruktur.

Es zeigen Röntgenaufnahmen von der Haut von Raupen (Seidenspinner) breite, von Käferpuppen (Kolbenwasserkäfer) unscharfe, von der Flügelanlage derselben Puppe noch schwächere Interferenzen und einen großen Hof; das heißt: *je weniger weit die Entwicklung, desto weniger ausgebildet die Krystallisation* (geringere Teilchengröße). Diese Beobachtungen gehen parallel mit histologischen, wie Herr Dr. KUNIKE[1]) gefunden hat. Ähnlich dürften die Verhältnisse bei der natürlichen Cellulose liegen.

Das Vorhandensein von *Kittstoffen*, in denen die Krystallite eingelagert sind, hat sich beim Seidenfibroin aus der Diskussion seiner chemischen Zusammensetzung ergeben[2]). Beim Chitin ist es aus dem histochemischen Verhalten zu schließen[3]). Am vielseitigsten sind natürlich die Hinweise bei der so eifrig untersuchten Cellulose. Von chemischer Seite ist vielfach auf das Vorkommen von geringen Substanzmengen hingewiesen worden, die mit der Cellulose stets vergesellschaftet und kaum vollständig von ihr zu trennen sind.

Die Kittstoffe sind leichter angreifbar als die Cellulose. Damit erklärt sich am einfachsten die Beobachtung, daß Bastfasern, nach bekannter Vorschrift in der Wärme mit Mineralsäure behandelt — so daß unter Wahrung der Form Hydrocellulose entsteht —, ein normales Celluloseröntgenbild liefern, wogegen die Festigkeitseigenschaften so weit verändert sein können, daß das Produkt zwischen den Fingern zerreiblich geworden ist. Die Deformation des Gitters, die durch Spannung des Präparats bei der chemischen Einwirkung auftritt und von der bereits oben gesprochen wurde, kann nicht Ursache dieser Veränderung sein, denn ohne Spannung behandelte Faser verhält sich mechanisch ebenso; es können also nicht die das Gitter bildenden Stoffe Ursache solchen Verhaltens sein. Wir sehen keine andere einfache Deutung als die durch Zerstörung der Kittsubstanz. Sie ist leichter chemisch angreifbar, benetzbar und quellbar als die krystallisierten Anteile der Cellulose.

Die isolierte Lagerung der Krystalle ist wesentlich für den *Verlauf chemischer Umsetzungen*[1]). Es ist bekannt, daß sich die Baumwollfaser beim Nitrieren in der äußeren Form nicht ändert. Diese Pseudomorphose bei chemischer Umsetzung erklärt sich damit, daß die Reaktion in jedem Krystalliten erfolgt, während er von der Kittsubstanz festgehalten wird.

Von großer Bedeutung ist die Einlagerung der Kryställchen in einer amorphen Masse für die *dauerhafte Widerstandsfähigkeit des Gebildes gegen mechanische Beanspruchung*. Bestünde die Faser einfach aus aneinander gelagerten Krystalliten, so träten — z. B. bei der Beanspruchung der Pflanze durch Wind — ebenso wie in dem Krystallaggregat der Metalle sehr leicht Rekrystallisationsvorgänge ein, die schließlich, je nachdem, wo die Spannung am häufigsten angelegt wird, zu einer verminderten Widerstandskraft gegen den Angriff führen müssen. Dies wird dadurch verhindert, daß die Krystallite durch die amorphe Kittsubstanz gegeneinander abgeschlossen sind.

So bietet der komplizierte Feinbau der Faserstoffe wichtige Vorzüge etwa vor einer ungegliederten amorphen Masse. Uns freilich scheint es, daß wir kaum damit begonnen haben, das Skelett dieser vergleichsweise so simplen biologischen Organisation zu erschauen. —

Es sei zum Schluß gestattet, mit einigen Worten auf die Sicherheit zurückzukommen, die der Beurteilung der hier zusammengestellten Beobachtungen und den aus ihnen gezogenen Schlußfolgerungen innewohnt.

Die Deutung der festgestellten Interferenzerscheinungen durch die Krystallnatur der Stoffe ist als gesichertes Gut zu betrachten, dasselbe gilt von der Krystallitanordnung, die als „Faserstruktur" bezeichnet wurde. Die Versuche sind demnach ein exakter experimenteller Beweis eines Teils der Nägelischen Hypothesen.

Nicht das letzte Wort ist betreffs der benutzten quadratischen Form gesprochen; es steht somit nicht endgültig fest: das Krystallsystem und die absolute Größe der Abmessungen des krystallographischen Elementarkörpers. Es ist nicht völlig ausgeschlossen, daß eine oder auch mehrere Kantenlängen mit 2 oder selbst einer höheren Zahl zu multiplizieren sind und damit das Volumen entsprechend wächst. Da die Kryställchen ultramikroskopisch klein sind, ist es in keinem Falle möglich gewesen, Drehdiagramme um die Richtung einer jeden der vorhandenen krystallographischen Achsen anzustellen. Dazu kommt das Fehlen unabhängiger goniometrischer Messungen.

Hieraus folgt, daß mit der verhältnismäßig größten Unsicherheit die für den Chemiker wesentlichen Folgerungen bezüglich Molekulargröße und

[1]) Nachweis und Verbreitung der tierischen Skelettsubstanzen. Diss. Berlin 1924.

[2]) Vgl. R. BRILL, l. c.

[3]) KUNICKE, l. c.

[1]) R. O. HERZOG und G. LONDBERG, B. B. 57, 329. 1924.