

Über Cellulose und Kunstseide

Autor(en): **Karrer, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **106 (1925)**

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90343>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

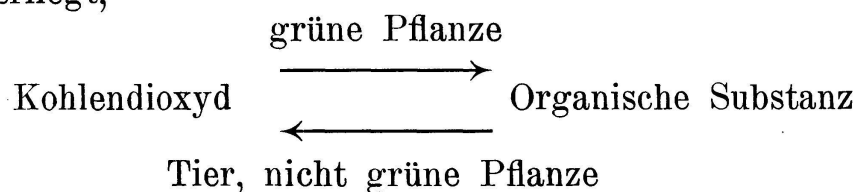
Über Cellulose und Kunstseide

VON

P. KARRER, Zürich

Von allen organischen Substanzen, welche die Natur hervorbringt, ist die Cellulose der Menge nach die bedeutendste. Ihre Quantität ist natürlich nicht genau bestimmbar, aber man kann sich immerhin ein ungefähres Bild davon machen.

In dem Kreislaufprozess, dem der Kohlenstoff im organisierten Reich unterliegt,



stellt man sich häufig die Luftkohlenensäure gegenüber der Menge organischer Substanz überragend gross vor. Genauere Berechnungen und Schätzungen, wie sie namentlich von SCHROEDER (1919) angestellt worden sind, lehren aber das Irrtümliche dieser Auffassung. Die Pflanzen der Erde binden jährlich etwa 13 bis 20 Billionen kg Kohlenstoff oder 46 bis 75 Billionen kg CO₂. Da der Kohlendioxyd-gehalt der Luft mit ziemlich grosser Genauigkeit auf etwa 2100 Billionen kg CO₂ veranschlagt werden darf, so beansprucht die Pflanzenwelt also jährlich zirka den 35. Teil der in der Luft anwesenden Kohlenensäure. Bekanntlich ist sehr viel mehr Kohlendioxyd in freier und gebundener Form im Meereswasser und in Gesteinen gespeichert.

Der im Pflanzenreich festgelegte Kohlenstoff lässt sich aus dem Betrag der jährlichen Bindung und der mittleren Dauer dieser Bindung schätzen. SCHROEDER berechnet die in den Landpflanzen gebundene Kohlendioxydmenge auf 1100 Billionen kg, also auf die Hälfte des CO₂-Gehaltes der Atmosphäre; hievon entfallen auf das Holz allein zirka 1000 Billionen. Rund $\frac{2}{3}$ des Holzes sind Gerüstcellulose, sodass in dieser mehr wie 600 Billionen kg CO₂, oder $\frac{1}{3}$ der in der Luft vorhandenen Menge, ständig festgelegt sind.

Es ist einleuchtend, dass unter diesen Verhältnissen die Cellulose in der Natur einer verhältnismässig raschen Zerstörung unterliegen muss, wenn der Kreislauf des Kohlenstoffs nicht eine empfindliche Störung erfahren soll, die einer Verarmung der Luft an Kohlendioxyd gleichkäme. — Den Wegen, auf denen die Gerüstcellulose wieder abgebaut wird, wollen wir zunächst nachgehen.

Diejenige Cellulosemenge, die durch den Menschen und die höheren Tiere abgebaut wird, ist verschwindend klein. Sie dürfte bei weitem nicht 1% betragen. Niedere Lebewesen, Pilze und Bakterien, zerstören den grössten Teil der Kohlenhydrate grüner Pflanzen, besonders der Wälder.

Man neigte früher zur Ansicht, dass wenigstens ein erheblicher Teil der Pflanzencellulose der direkten Zerstörung dadurch entgehe, dass sie in Torf und Kohle umgeformt werde. Doch sind gerade in jüngster Zeit schwerwiegende Argumente gegen diese Auffassung vorgebracht worden. Von FRANZ FISCHER rührt die Theorie her, dass die Kohlen ganz oder fast ganz aus Lignin, dem zweiten Hauptbestandteil des Holzes hervorgegangen seien, und die Cellulose beim Vertorfungsprozess und der Kohlenbildung infolge bakterieller Tätigkeit allmählich vollkommen verschwinde. Diese Anschauung kann manche Tatsachen zu ihren Gunsten interpretieren. Einmal besitzt der Steinkohlenteer eine dem Ligninteer sehr ähnliche Zusammensetzung, während sich die Produkte der trockenen Destillation von Cellulose und Celluloseumwandlungsprodukten weitgehend davon unterscheiden. Ähnliche Unterschiede weisen die Vacuumdestillate von Lignin und Kohle einerseits und Cellulose andererseits auf, wie namentlich AMÉ PICTET zeigen konnte. Ein typisches Merkmal des Lignins ist der Methoxylgehalt, welcher der Cellulose fehlt. FISCHER hat beobachtet, dass in manchen Torflagern der Methoxylgehalt des Torfes mit der Tiefe der Schicht zunimmt, was sich wohl ungezwungen nur so deuten lässt, dass in diesen älteren Schichten bereits mehr Cellulose zerstört ist und der Ligningehalt infolgedessen zugenommen hat. Auch das scheint für ein Verschwinden der Cellulose während des Vertorfungs- und Verkohlungsprozesses zu sprechen. Der Gedanke, dass auch in sehr tiefen Schichten der Torflager noch bakterielle Zerstörung der Cellulose vor sich geht, ist allerdings zunächst etwas befremdend. Aber die Amerikaner WHITE und THIESSEN trafen (1913) tatsächlich noch in 9 m tiefen Torfschichten anaerob lebende Bakterien an.

So ist es kaum mehr zu bezweifeln, dass auch dort, wo Torf- und Kohlenbildung erfolgt, ein wesentlicher Teil der Cellulose infolge Zerstörung durch Mikroorganismen verschwindet, wenn man auch vielleicht nicht so weit gehen darf, der Cellulose jeden Anteil am Aufbau solcher Kohlenlager abzusprechen. Denn kürzlich noch wies WISBAS (1924) Cellulose in Form von gut erhaltenen Baumwoll- und Leinenfasern in deutscher Braunkohle nach und GOTHAN fand (1922) natürliche Cellulose im Miocän des Niederlausitzer Braunkohlenreviers.

Die chemischen Vorgänge, die sich bei der Zerstörung der Gerüstcellulose durch Mikroorganismen abspielen, also der Mechanismus des hauptsächlichsten natürlichen Celluloseabbaues, ist noch sehr wenig erforscht. Seit den grundlegenden Arbeiten von OMELIANSKY aus dem Jahre 1902 sind nur wenige neue Gesichtspunkte dazu gekommen. OMELIANSKY fand, dass die natürliche Cellulosezerstörung durch die Bakterien nach zwei verschiedenen Typen erfolgen kann, als Wasserstoffgärung und als Methangärung. Im ersteren Fall tritt unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten Wasserstoff aus, im zweiten Fall Methan; daneben bilden sich stets Fettsäuren und Kohlendioxyd.

<p>H-Gärung (13 Monate)</p> <p>Aus 3,3171 gr Cellulose entstanden:</p> <p>2,2402 gr Fettsäuren <small>Essigsäure, wenig Buttersäure</small></p> <p>0,9722 gr CO₂</p> <p>0,0138 gr H₂</p>	<p>Methan-Gärung 4½ Monate</p> <p>Aus 2,0065 gr Cellulose entstanden:</p> <p>1,0223 gr Fettsäuren</p> <p>0,8678 gr CO₂</p> <p>0,1372 gr Methan</p>
---	--

Diesen Fettsäuren, die in erheblichem Betrag bei der bakteriellen Cellulosezerstörung gebildet werden, kommt wahrscheinlich ein bedeutender Einfluss auf die Aufschliessung mineralischer Bestandteile des Bodens zu.

Mit der eben erwähnten Methangärung der Cellulose sind jene Cellulosezersetzungsprozesse nahe verwandt, die sich im Verdauungstraktus von Mensch und höheren Tieren abspielen. Dass gewisse Tiere, speziell Wiederkäuer, Cellulose verdauen, hat im Jahre 1855 HAUBNER gezeigt; seither ist dieses Problem sehr viel und sehr eingehend bearbeitet worden. Wiederkäuer nützen die Cellulose im allgemeinen besser aus als Einhufer, diese wieder besser als das Schwein: dem Menschen kommt die Fähigkeit in noch geringerem Masse zu und den Carnivoren, z. B. dem Hund, scheint sie fast

ganz zu fehlen. Die Celluloseassimilation im Verdauungskanal der Säugetiere und des Menschen beruht ganz auf der Tätigkeit einer ungemein reichhaltigen Mikrobenflora; es steht heute fest — die Frage ist lange diskutiert worden — dass keine vom Säugetier sezernierten Fermente am ersten Angriff auf die Cellulose beteiligt sind. Und es ist sehr bemerkenswert, dass nach den eingehenden Untersuchungen von BOYCOTT und DAMANT, von KLEIN, KROGH u. a. die Cellulosezersetzung im Pansen des Ochsens eine reine Methan-gärung ist, wie sie von OMELIANSKY bei der Bakterieneinwirkung auf Cellulose in vitro beobachtet wurde und wie sie sich ständig in der Natur vollzieht, z. B. am Boden aller stehenden Gewässer, wo Cellulose in Verwesung übergeht.

Die eingangs aufgeworfene Frage, wie die Zerstörung der Gerüstcellulose unter natürlichen Bedingungen vor sich geht, ist also zunächst dahin zu beantworten, dass dieser Abbau in ganz überwiegendem Masse von einer ungemein reichhaltigen Mikrobenflora besorgt wird, von zahlreichen Bakterien- und Pilzarten — vielleicht auch Protozoen — und dass prinzipiell dieselben Prozesse auch im Magendarmkanal des Menschen und der Säugetiere abklingen.

Dagegen unterscheidet sich nun der Celluloseabbau im Verdauungstraktus der Avertebraten, der Schnecken, Würmer u. a. von dem Besprochenen. Bevor ich darauf eingehe, müssen wir einen ganz kleinen Schritt in die Cellulosechemie machen.

Unter Gerüstcellulose versteht der Chemiker — im Gegensatz zum Botaniker, der den Begriff häufig weiter fasst — eine ganz bestimmte Substanz, die in mehr oder weniger reinem Zustand in der Baumwolle, in Hanf-, Jute-, Flachsfasern vorkommt, die am Aufbau der Zellwandungen teil hat, einen wesentlichen Bestandteil des Holzes darstellt, und ganz bestimmte chemische Zusammensetzung und Reaktionen zeigt. So zerfällt sie bei der durchgreifenden Hydrolyse in Traubenzucker, bei vorsichtiger Spaltung in ein Disaccharid, die Cellobiose, das ganz besonders charakteristisch für Cellulose ist.

Nun ist in jüngster Zeit erkannt worden, dass neben der Gerüstcellulose in den Pflanzen noch ein anderes Kohlenhydrat vorkommt, das mit ihr chemisch sehr nahe verwandt ist, sich von ihr aber durch Kolloidlöslichkeit in Wasser auszeichnet. Es ist das Lichenin, das man früher als ein besonderes Polysaccharid des Isländisch-Moos anzusehen geneigt war, das aber auch in

anderen Flechten und in sehr vielen grünen Pflanzen verbreitet auftritt. Es zeigt, wie eine Gegenüberstellung der Eigenschaften von Baumwolle und Lichenin lehrt, chemisch die grösste Ähnlichkeit mit jener, dient aber in der Pflanze einem andern Zweck, es ist Reservestoff. Ich habe daher für das Kohlenhydrat, dessen Verbreitung in Pflanzen der Stärke kaum nachsteht, den Namen *Reservecellulose* vorgeschlagen.

	Baumwolle	Lichenin
Optische Drehung .	inaktiv	—
Acetolyse (118°) . .	11 % Cellobioseacetat	6,5 % Cellobioseacetat
Drehung des Acetates	— 23 bis — 24 °	— 23,8°
Kupferzahl	1,0 — 2,4	0,5—2,3
Furfurolabspaltung .	weniger wie 1 %	0,23 %
Vacuumdestillation .	Lävoglucosan	Lävoglucosan
Jodjodkalium . . .	schwarzblau	schwarzblau
Höchste Methylierungsstufe	42—43 % OCH ₃	42 % OCH ₃
Bakterielle Zersetzung	verschiedene niedere Fettsäuren	verschiedene niedere Fettsäuren

Diese Reservecellulose unterscheidet sich in einem Punkte besonders charakteristisch von der Gerüstcellulose. Während nämlich bisher kein Ferment bekannt war, das Baumwolle oder andere Gerüstcellulose *in vitro* mehr als spurenweise angreift, gibt es weitverbreitete Enzyme, die Lichenin (Reservecellulose) verzuckern. Solche Fermente — man gab ihnen den Namen Lichenasen — finden sich in sehr vielen pflanzenverzehrenden Avertebraten, in Schnecken, in Würmern u. a.; sie kommen aber auch überall in Pflanzen vor, und wurden beispielsweise aus Malz, keimendem Mais, Hafer, Weizen, Spinat, Bohnen, Spitzgras, treibenden Hyazinthenzwiebeln isoliert. Ihre Verbreitung gibt gleichzeitig ein Bild der Verbreitung der Reservecellulose selber, denn es darf vorausgesetzt werden, dass das Ferment nur dann in den Pflanzen gebildet wird, wenn ihm das Substrat dort zur Verfügung steht.

Besonders eingehend verfolgt wurde bisher die Verzuckerung der Reservecellulose durch das im Magendarmkanal der Wein-

bergschnecke vorkommende Enzym, die Schneckenlichenase. Sie spaltet Reservecellulose nach bestimmten, messbaren Gesetzmässigkeiten.

Die Spaltung zeigt im ersten Drittel annähernd — aber nicht genau — den Verlauf einer monomolekularen Reaktion. Nachher verläuft sie längere Zeit nach der SCHÜTZ'schen Regel, d. h. die gespaltene Substratmenge wird proportional der Quadratwurzel aus der Spaltungszeit

Spaltungszeit in Minuten	% Spaltung	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} 10^5$	$\frac{x}{\sqrt{t}}$
45	9,6	97,2	43
105	16,7	75,4	49
225	31,5	73,0	63
345	39,3	63,0	63
465	44,2	54,6	62
1355	69,3	37,9	59
4264	79,5	15,9	—

Lässt man auf gleiche Gewichtsmengen Lichenin die 1, 2, 4, 8fachen Enzymquantitäten einwirken, so nimmt die Spaltung in gleichen Zeiten nicht im selben Verhältnis zu. Innerhalb des 10 bis 40 %igen Abbaues spaltet die doppelte Lichenasemenge nur das 1,45 bis 1,5fache desjenigen Reservecelluloseanteils, den die einfache Enzymmenge in derselben Zeit abbaut.

Spaltungszeit	% Spaltung durch die Fermentmengen				Verhältnis der gespaltenen Licheninmengen bei einfacher und doppelter Enzymkonzentration		
	1	2	4	8			
1 Stunde .	13,8	19,6	28,4	39,4	1,41	1,45	1,39
2 Stunden .	21,3	30,2	45,3	57,2	1,41	1,5	1,26
3 Stunden .	27,8	39,9	52,4	61,9	1,44	1,31	1,18

Diese Gesetzmässigkeit gestattet, verschiedene Mengen Lichenase in bezug auf ihren Gehalt an aktivem Prinzip zu vergleichen. Spaltet nämlich die Fermentmenge 1 die Licheninmenge 1, so gilt nach obigem angenähert:

Fermentmengen	1	2	4	8	2 ⁿ
Spaltung in gleichen Zeiten	1	1,45	1,45 ²	1,45 ³	1,45 ⁿ

d. h. die Fermentmenge 2ⁿ zerlegt in einer Einheitszeit das 1,45 fache der einfachen Licheninquantität.

Unter Benutzung dieser Gesetzmässigkeiten und aus ihnen abgeleiteten Masseinheiten hat man beispielsweise festgestellt, dass in 2 kg Grünmalz etwa gleichviel Lichenaseferment vorkommt wie in 35—40 Schnecken, oder dass im keimenden Maiskorn das Ferment anfangs seinen Sitz ziemlich gleichmässig im Endosperm und im Keimling hat, während der ersten Keimtage sich aber im Embryo anreichert. — Die Erkenntnis, dass ein mit der Gerüstcellulose sehr nahe verwandtes Kohlenhydrat durch Enzyme leicht verzuckert werden kann, war die Veranlassung auch das Verhalten der Baumwolle, der Gerüstcellulose, gegen Fermente nochmals genauer zu prüfen. Hierbei konnte man sich auf Erfahrungen stützen, welche die modernen physikalischen und chemischen Untersuchungen der Kunstseiden gezeitigt hatten.

Alle Kunstseide ist Umwandlungsprodukt nativer Cellulose. Das Prinzip der Kunstseidefabrikation besteht darin, dass man Cellulose oder Cellulosederivate in Lösung bringt, diese Lösungen durch die sog. Spinddüsen auspresst und durch Auffangen der aus der Spinddüse austretenden Flüssigkeitsstrahlen in geeigneten Medien für eine rasche Ausfällung der Cellulose sorgt, die so in Form eines feinen Fadens erhalten wird.

Es sind heute vier Kunstseiden praktisch in Gebrauch, die Kupferseide, die Viscose, Chardonnetseide und Acetatseide. Von diesen wird die erste in der Weise erzeugt, dass man Cellulose in Kupferoxydammoniak auflöst, und den aus der Spinddüse austretenden Flüssigkeitsfaden in einer Säure zur Koagulation bringt. Die drei anderen Kunstseiden haben das Gemeinsame, dass sie aus Cellulosederivaten, und zwar Celluloseestern erzeugt werden: die Viscose aus Cellulosexanthogenat, Chardonnetseide aus Nitrocellulose und Acetatseide aus acetylierter Cellulose. Aber sowohl der Viscosefaden als auch der Chardonnetfaden werden beim Ausfällungsprozess und der Nachbehandlung derart verändert, dass sie ihre Estergruppen verlieren; auch diese Kunstseidefäden bestehen daher aus regenerierter Cellulose. Einzig die Acetatseide, die ihre Acetylreste behält, macht hierin eine Ausnahme.

Von der Bedeutung, welche die Kunstseideindustrie heute schon

erreicht hat, kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man die jährliche Produktion verschiedener Textilfasern vergleicht:

Für 1924 wird die Weltproduktion geschätzt:

Baumwolle	5,000,000	Tonnen
Wolle	1,300,000	„
Naturseide	34,000	„
Kunstseide	63,000	„

Es wird also schon heute nahezu doppelt soviel Kunstseide wie Naturseide produziert, allerdings ist es immer noch nicht viel mehr als 1 % des Baumwollekonsums. — Die Kunstseidefaden unterscheiden sich schon äusserlich von Baumwolle. Während das Baumwollhaar eigentümlich gedreht ist, kann man den Kunstfaden vielleicht am besten mit einer dünnen, geraden, gegossenen Stange vergleichen, in der gelegentlich ein tiefer liegender Hohlraum zu erkennen ist.

Ein viel tiefer greifender Unterschied zwischen Naturcellulose und Kunstseide besteht indessen in der inneren Struktur. Wie schon C. v. NÄGELI vor 70 Jahren vermutete, und wie die Arbeiten von AMBRONN, von P. SCHERRER, von R. O. HERZOG bewiesen, hat die natürliche Cellulosefaser kristallinen Bau. Sie besteht aus zahlreichen, kleinsten Cellulosekriställchen, die mikroskopisch nicht mehr sichtbar sind, deren Existenz AMBRONN aber durch genaue Untersuchung der Doppelbrechung der Cellulose sicherstellte, und die durch SCHERRER und später durch HERZOG auf Grund des Celluloseröntgenspektrums eine Bestätigung erfuhr.

Die Interferenz der Röntgenstrahlen an Kristallen kann zur Unterscheidung zwischen kristallisierten und amorphen Stoffen dienen. Kristallisierte Stoffe, d. h. solche, in denen sich die gleichen Bausteine (Atome, Moleküle) regelmässig wiederholen, liefern beim Durchgang von Röntgenstrahlen ein System von scharfen Interferenzen; solche Stoffe dagegen, in denen die kleinsten Bausteine regellos verworfen sind, geben einen einzigen, breiten Beugungsring.

Die natürliche Cellulose besitzt das charakteristische Röntgenspektrum einer kristallisierten Substanz; und zwar geben alle Gerüstcellulosen das nämliche Bild; sie sind also identisch.

Das Röntgendiagramm, die Lage der Interferenzen erlaubt es ausserdem, die Orientierung, die Ausrichtung der kleinsten Kristalle in der höheren Einheit, also z. B. im Baumwollhaar, kennen zu lernen. Es zeigt sich, dass in nativer Cellulose — ähnlich wie in verschiedenen anderen Naturstoffen — die stäbchenförmigen

Kristallite alle mit ihrer Längsachse parallel der Faserachse orientiert sind, so dass eine besondere Struktur zustande kommt, die man Faserstruktur heisst. Die Kristallite sind ausgerichtet. Die Aneinanderkettung der Kristallite in der eben geschilderten Art führt zum Aufbau der Faser. Sie hat aber noch einen zweiten, höchst bedeutsamen Effekt: durch diese kompakte Packung wird die aktive, nach aussen gerichtete Oberfläche der ganzen Fasereinheit auf ein Mindestmass beschränkt.

Auch die Kunstseiden haben kristallisierten Bau. Allerdings ist ihr Röntgenspektrum gegenüber demjenigen der nativen Cellulose etwas verändert; sie besitzen das Spektrum der sog. Hydratcellulose, das allen Cellulosen eigen ist, die in starken Alkalien gelegen hatten oder in irgend einer Weise umgelöst worden waren. Eine Reihe von Forschern glaubt daraus auf eine chemische Umlagerung in der Cellulose schliessen zu müssen; doch muss man abwarten, ob sich hier keine andere Deutung finden lässt. Vom chemischen Standpunkt aus wäre es jedenfalls sehr schwer verständlich, dass jeder Umlösungsprozess, finde er in neutralem, alkalischem oder saurem Medium statt, immer zu derselben Umlagerung führen sollte. Auch andere Erscheinungen stehen dieser Deutung entgegen.

Dagegen deckt das Röntgendiagramm der Kunstseide einen anderen charakteristischen Unterschied dieser Kunstfasern gegenüber Baumwolle klar auf. Die Kristallite sind meistens nicht mehr vollständig parallel der Faserachse orientiert, sondern regellos verworfen oder wenigstens in ihrer Ausrichtung stark gestört. Der Grad der Orientierung hängt von der Herstellungsweise des Kunstfadens ab; besonders massgebend ist die Intensität des Zuges, dem der Faden im koagulierenden Bad unterworfen ist. Es ist einzelnen Fabriken neuerdings gelungen, sogar eine recht weitgehende Ausrichtung der kleinsten Teilchen zu erzielen und also auch in dieser Beziehung die Natur nachzuahmen. Das Beispiel lehrt, wie wertvoll die wissenschaftliche Kontrolle (hier mit Hilfe der Röntgeninterferenzmethode) für praktische Probleme ist.

Durch die Störung des Kristallitgefüges in der Kunstfaser wird nun offensichtlich eine ausserordentlich viel grössere aktive Oberfläche erzeugt, als im Naturfaden, und diese grössere Oberfläche ist infolge der Auflockerung der Kunstfaser sicherlich auch dann vorhanden, wenn die Ausrichtung der kleinsten Teilchen

einigermaßen gut gelungen ist. Daher kommt es, dass Kunstseide (von der Acetatseide sehen wir hier ab) chemisch bedeutend reaktionsfähiger ist, als native Baumwolle: sie unterliegt leichter der Spaltung durch Säuren, sie zeigt grössere Aufnahmefähigkeit für Wasser und Farbstoffe, sie wird leichter substituiert, leichter verestert. Es konnte nachgewiesen werden (KATZ), dass die Aufnahmefähigkeit des Fadens für Wasser und Farbstoffe einigermaßen parallel geht der Verwerfung der Kristallite, und dass solche Fäden, in denen die Kristallite sehr gut parallel orientiert sind, zur Adsorption der Farbstoffe und des Wassers nicht viel mehr neigen, als die Naturfaser.

Biologisch von besonderem Interesse ist ein Vergleich der natürlichen Baumwolle und der Kunstseide in bezug auf das Verhalten gegen Fermente. Man kannte bisher kein Ferment, das im Stande war, Baumwolle oder natürlichen Zellstoff mehr als zu wenigen Prozenten zu verzuckern. Ganz anders benimmt sich die ungelöste Baumwolle, die Kunstseide. Viele Invertebraten, z. B. die Schnecken, die Würmer u. a., enthalten in ihrem Verdauungskanal Enzyme, mit denen es gelingt, im Reagensglas Kunstseide quantitativ in Traubenzucker überzuführen. Der Abbau erfordert allerdings viel längere Zeit als derjenige der Reservecellulose, fast ebensoviele Wochen wie dieser Stunden. Aber er verläuft schliesslich quantitativ und — was bei der vollkommenen Unlöslichkeit der Cellulose in Wasser etwas überraschend ist — nach ganz bestimmten, messbaren Gesetzen. Es ist von höchstem Interesse, dass diese dieselben sind, die auch für die enzymatische Verzuckerung der Reservecellulose (Lichenin) Geltung haben.

So entspricht der Abbau im Anfang auf ein kurzes Stück annähernd (nicht genau) dem Gesetz der monomolekularen Reaktion, nachher wird die gespaltene Substratmenge proportional der Quadratwurzel aus der Spaltungszeit (SCHÜTZ'sche Regel).

Auch insofern besteht zwischen enzymatischer Cellulose- und enzymatischer Reservecelluloseverzuckerung Analogie, als bei beiden die doppelte Enzymquantität in gleicher Zeit etwa das 1,5fache jener Substratmenge zerlegt, die durch die einfache Fermentmenge abgebaut wird.

Aus dieser weitgehenden Übereinstimmung im Verhalten gegen Fermente ergibt sich erneut die nahe Verwandtschaft von Gerüst- und Reservecellulose.

Von sehr bemerkenswertem Einfluss auf die Schnelligkeit der Hydrolyse umgefällter Cellulose ist die Verdünnung, in der das Ferment auf Cellulose einwirkt. Konzentrierte Enzymlösungen spalten (bei gleichem Enzymgehalt) schneller als verdünnte. Die Ursache liegt in dem Umstand, dass die Adsorption des Fermentes am Kohlenhydrat sich nach der Adsorptionsisotherme vollzieht, d. h. um so grösser wird, je konzentrierter die Fermentlösung ist; proportional zur Adsorption steigt die Wirkung.

	Gleiche Fermentmenge in					
	2,5	10	20	40	80	160 cc Flüssigkeit
Von 0,2 gr Filtrierpapier abgebaut nach 4 Tagen	55,8 %	50 %	45 %	40 %	35 %	30 %

Die Erkenntnis dieses Verhaltens wies den Weg, wie die Versuche zu gestalten waren, um auch native Cellulose in vitro fermentativ zu verzuckern. In der Tat zeigte es sich, dass auch nativer Zellstoff, ja selbst Baumwolle, recht weit enzymatisch abgebaut werden kann, wenn man mit sehr konzentrierten Cellulose-Lösungen arbeitet. Da im Darm der Schnecke sehr hohe Enzymkonzentrationen vorliegen, wird es verständlich, dass hier eine relativ rasche und hohe Ausnützung der Cellulose möglich ist.

Welches ist der Grund, dass native Cellulose in vitro gegen das Enzym viel resistenter als umgefällte Cellulose ist? Es fällt schwer, anzunehmen, dass Kunstseide chemisch eine andere Substanz ist, als natürliche Baumwolle; denn wäre sie ein Kunstprodukt, so würde man in der Natur schwerlich darauf eingestellte Fermente antreffen. Dann bleibt aber kaum eine andere Deutung übrig, als die, dass die Lockerung und Verwerfung des Kristallitgefüges in der Kunstseide und die damit Hand in Hand gehende Vergrößerung der aktiven Oberfläche die Ursache der viel geringeren Enzymresistenz ist. Die Natur erzielt in der nativen Gerüstcellulose die hohe Enzymfestigkeit — die einer Gerüstsubstanz natürlich eigen sein muss — nicht durch einen besonderen chemischen Bau, sondern durch eine straffe und kompakte Packung der kleinsten Teilchen; wird diese gestört, so verschwindet auch die relative Enzymfestigkeit.

Es ist übrigens erwähnenswert, dass in der Verbreitung der Reservecellulose spaltenden und der Gerüstcellulose spaltenden Fermente ein Unterschied zu bestehen scheint. Die Reservecellulose spaltenden findet man im Tier- und Pflanzenreich, die Gerüstcellulose spaltenden bisher nur beim Tier (Avertebraten); in den Pflanzen scheinen sie zu fehlen, oder kommen in sehr geringer Menge vor, vielleicht weil die Pflanzen ihre Gerüstsubstanz (im Gegensatz zur Reservecellulose) nicht mehr abzubauen brauchen.

Das reichliche Vorkommen der Gerüstcellulose spaltenden Fermente bei den Invertebraten beweist, dass diese Tiere Cellulose ganz oder grösstenteils durch direkte Fermentation verdauen und assimilieren; hier fällt die Rolle des Zerstörers nicht Bakterien und Pilzen zu, wie im Verdauungskanal des Säugetiers oder wie auf dem Ackerboden. Die Gerüstcellulosezerstörung durch Avertebraten ist ein prinzipiell anderer Weg des Cellulosezerfalls, und derjenige, der chemisch heute am besten bekannt ist.

Kann die Erforschung des biologischen Celluloseabbaues Aussicht auf irgend welche praktisch verwertbaren Ergebnisse bieten? Dass man auf diesem Wege jemals technisch Holz in Zucker verwandeln wird, ist wohl ziemlich ausgeschlossen; dazu verläuft der Prozess zu langsam, sind die notwendigen Fermentmengen zu gross. Dagegen kann die fermentative Celluloseverzuckerung vielleicht auf andern Gebieten, besonders zu diagnostischen Zwecken, nützlich sein. So gelingt es z. B., gewisse fehlerhafte Viskoseseiden, sog. „milchige“ Stellen, die einen andern Glanz als gutes Material haben, von dem letzteren durch das Verhalten gegen Schneckenferment zu unterscheiden, indem das schadhafte Gewebe viel schneller als das fehlerfreie verzuckert wird. Auch für die Begutachtung von Futtermitteln kann die Methode möglicherweise verwertbar werden.

Die vorstehenden Ausführungen zeigen einen kleinen Ausschnitt aus dem Komplex von Problemen, welche die Cellulose bietet, und die heute intensiver denn je bearbeitet werden. In andern Ländern gibt es besondere Institute, deren alleinige Aufgabe die Erforschung dieses Kohlenhydrates in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht ist. Die Cellulose ist einer der wenigen Grundstoffe, die auch bei uns, wenigstens in speziellen Qualitäten, zur Verfügung stehen, und es könnte daher auch für uns nützlich sein, die Bearbeitung dieses Kohlenhydrates nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten im Rahmen des Möglichen zu fördern.