

Über die submikroskopische Struktur der zellulosischen Elementarfibrillen

Die zellulosischen Mikrofibrillen von 250 bis 400 Å Durchmesser können durch Ultraschall¹ in feinere, nur 100 Å breite Stränge zerlegt werden². Diese sollen als Elementarfibrillen bezeichnet werden, denn ihr Durchmesser ist unabhängig davon, ob man die in Zellwänden, Bakterienzellulose³, Tunikatenzellulose⁴ oder Kunstseide entdeckten Mikrofibrillen weiter aufspaltet. RIBI² ist daher der Ansicht, dass diese feinsten Fibrillen mit den kristallinen Mizellarsträngen der Zellulose identisch seien.

Es liegt indessen eine Diskrepanz vor, indem die röntgenometrische Dickenmessung nur 60 Å dicke Kristallite findet⁵, während die elektronenmikroskopische Messung im Mittel 75 Å⁶ oder gar 100 Å² liefert. Dieser Unterschied kann so gedeutet werden, dass die isolierten Elementarfibrillen nicht über ihren gesamten Querschnitt ideal kristallisiert sind, sondern nur in ihrem Zentrum ein homogenes Kettengitter besitzen, das in den peripheren Randpartien in einen unvollkommen geordneten Zustand übergeht.

Bei einem Verhältnis des elektronenmikroskopischen zum röntgenometrischen Durchmesser von 10:8 würde sich unter der Annahme runder Stränge ein Verhältnis von 64% kristalliner zu 36% «amorpher» (besser parakristalliner) Zellulose ergeben, also Werte, wie sie von HERMANS und WEIDINGER⁷ experimentell festgestellt worden sind.

Die Verlegung der «amorphen» Zellulose in die Elementarstränge würde erklären, warum die Zellulose im Elektronenmikroskop nie teilweise als amorphe Masse, sondern ausschliesslich in Form von Elementarfibrillen erscheint. Ferner erlaubt eine periphere Auflockerung, die ausserordentliche Biegsamkeit der Zellulosefibrillen zu deuten.

MÜHLETHALER⁸ hat in Kreisen aufgetrocknete Mikrofibrillen mit Biegunsradien von $0,7\mu$ abgebildet. Bei einer Dicke der Elementarfibrillen von 100 Å ergibt dies einen Längenunterschied der konkaven und konvexen Fibrillenseite von 0,7%. Da indessen Zellulosefasern mit optimaler Fasertextur bereits bei 1–2% Dehnung zerreißen⁹, und da ferner nachgewiesen ist, dass nur etwa 6% dieser Bruchdehnung elastischer Natur ist, erscheint es unmöglich, dass die Elementarfibrillen ideal kristallisiert sind, denn sonst müssten sie sich wie starre Nadeln verhalten, etwa wie beim Asbest, und nicht wie flexible Fäden. Nur die Gegenwart sogenannter «amorpher» Zellulose in den Elementarfibrillen erlaubt, deren Biegsamkeit zu verstehen.

Die Annahme einer parakristallinen Strangrinde mit plastischer und eines ideal kristallinen Strangkerns mit elastischer Dehnbarkeit kommt den Beobachtungstatistiken entgegen. Die Elastizität der Elementarfibrillen ist freilich so gering, dass vermutlich das ideale Ketten-

gitter im Strangkern ausserdem periodisch durch Lokerstellen unterteilt ist¹. Es wäre denkbar, dass eine eventuelle Periodizität des Kerns durch den Mantel von parakristalliner Zellulose maskiert wird, denn im Elektronenmikroskop erscheinen die Elementarfibrillen stets glatt und ungegliedert².

Bei hydrolytischem oder oxydativem Abbau der Zellulose wird zuerst der parakristalline Fibrillenmantel zerstört. Tatsächlich erscheinen die Bruchstücke der Elementarfibrillen so behandelter Zellulose im Elektronenmikroskop schmaler und steifer (PATEL³).

Die Elementarfibrillen mit ihrer parakristallinen Oberflächenschicht haben ihre Wachstumsfähigkeit nicht völlig eingebüsst. Es können sich mehrere von ihnen miteinander gesetzmässig verbändern⁴ oder zu Mikrofibrillen mit grösserem Querschnitt zusammenlagern, die dann durch Ultraschall wieder in die ursprünglichen Elementarfibrillen zerlegbar sind.

Der allmähliche Übergang von gut kristallisierter zu schlecht kristallisierter Zellulose in den peripheren mikroskopischen Schichten der Elementarfibrillen findet sein Analogon in der Dichteabnahme der mikroskopischen Schichten der Stärkekörner von innen nach aussen⁵. Jene optisch feststellbare Dichteabnahme ist als Verarmungserscheinung gedeutet worden, indem gegen das Ende des Wachstums einer Schicht zufolge des Glukoseverbrauches das Baumaterial spärlicher wird, so dass ein lockereres Molekulargerüst aufgebaut wird. Erst wenn wieder genügend Glukose herbeigeschafft worden ist, erfolgt die Anlagerung einer neuen Schicht.

Etwas Ähnliches muss sich abspielen, wenn die Zelluloseelementarfibrillen im Schosse des Zytoplasmas kristallisieren. Eine weniger dicht struierte Aussenschicht kann aber ausser durch Verarmung auch durch ausgeschiedenes Wasser mitbedingt sein. Bei der Einordnung von Glukosemolekülen ins Zelluloseketten-gitter werden je 1–4-Bindung ein Molekül Konstitutionswasser und bei der Bildung der Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholgruppen benachbarter Ketten beträchtliche Mengen Hydratationswasser frei. In der unmittelbaren Umgebung des kristallinen Kerns der Elementarfibrillen wird daher der Zustrom weiterer Glukosemoleküle durch die entgegengesetzte Diffusionsrichtung des frei gewordenen Wassers erschwert. Man kann sich leicht vorstellen, dass ein Teil dieses Wassers beim weiteren Wachstum der Elementarfibrillen in ihren peripheren Schichten okkludiert wird, wodurch die Bildung von Wasserstoffbindungen zwischen benachbarten Kettenmolekülen eine Beeinträchtigung erfährt.

A. FREY-WYSSLING

Institut für allgemeine Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, den 26. Januar 1953.

Summary

There is a difference of the diameter of elementary fibrils in cellulose measured with the electron microscope or determined by X-ray analysis. This is explained by the assumption that the elementary fibrils have a well crystallized interior covered by a paracrystalline peripheral layer.

¹ A. FREY-WYSSLING, *Makromol. Chem.* 6, 7 (1951).

² A. FREY-WYSSLING und K. MÜHLETHALER, *Fortschr. Chem. org. Naturst.* 8, 1 (1951).

³ G. M. PATEL, *Makromol. Chem.* 7, 12 (1951).

⁴ A. FREY-WYSSLING, *Holz (Berlin)* 9, 333 (1951).

⁵ A. FREY-WYSSLING, *Protoplasma* 25, 261 (1936).

¹ K. WUHRMANN, A. HEUBERGER und K. MÜHLETHALER, *Exper.* 2, 105 (1946).

² E. RIBI, *Nature* 163, 1082 (1951).

³ A. FREY-WYSSLING und K. MÜHLETHALER, *J. Polymer Sci.* 1, 172 (1946).

⁴ A. FREY-WYSSLING und R. FREY, *Protoplasma* 39, 656 (1950).

⁵ J. HENGSTENBERG und H. MARK, *Z. Krist.* 69, 271 (1928).

⁶ B. G. RÄNBY und E. RIBI, *Exper.* 6, 12 (1950).

⁷ P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, *J. Polymer Sci.* 4, 135 (1949).

⁸ K. MÜHLETHALER, *Biochim. Biophys. Acta* 3, 527 (1949).

⁹ A. FREY-WYSSLING, *Deformation and Flow in Biological Systems* (North Holland Publ. Co., Amsterdam 1952), S. 208.