

Aus dem Forschungsinstitut des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes G. m. b. H. (Dr. E. Franz) und dem Versuchs- und Materialprüfamt der Techn. Hochschule Dresden, IV. Abt. Leipzig (Prof. Dr. E. Schiebold)

Beiträge zur Struktur der Bakteriencellulose

Von E. Franz und E. Schiebold

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 24. April 1943)

Einführung

Mit der Verfeinerung der elektronenoptischen Aufnahmetechnik wuchsen die Möglichkeiten, Einblick in den Feinbau von aus Makromolekülen aufgebauten Strukturen von Fasern zu erhalten. Vorbedingung zur Erzielung einwandfreier Aufnahmen ist die Herstellung geeigneter Präparate. Es ist bekannt, daß die Übermikroskopie Objekte benötigt, deren Schichtdicke unter $0,1 \mu$ liegt. Jedoch besitzen selbst die feinsten synthetischen Fasern von 1 den noch einen Durchmesser von etwa 9μ . Längsaufnahmen sind also nicht ohne Hilfsmaßnahmen anzufertigen. Stellt man jedoch Querschnitte her, so gelingt es selbst bei Verwendung feinsten Schneidgeräte nicht, einwandfreie Objekte zu erhalten, was wir in einer früheren Arbeit¹⁾ zeigen konnten. Die trotzdem nach dieser Methode erzeugten Aufnahmen wiesen Blasenbildungen auf, deren Entstehung auf sekundär entstehende Verbrennungseffekte zurückgeführt werden konnte.

Es bleibt also nur der Weg durch mechanische Einwirkung die Fasern in kleine Trümmer zu zerlegen, wobei man von der Annahme ausgeht, daß zunächst die Stellen schwächsten Widerstandes auseinandergerissen werden und die verbleibenden Trümmer in ihrer Gestalt Aussagen über den Feinbau zulassen.

1. Hess und Mitarbeiter²⁾ benutzten die Schwingmühle und konnten durch sehr schnelle Bombardierung der zarten Fasergebilde mit Stahlkugeln Bruchstücke freilegen*), deren Gestalt mit unseren bisherigen Vorstellungen des Feinbaues der Cellulose nicht in Widerspruch stehen. Neben Fibrillenbündeln von $0,2 \mu$ Durchmesser wurden Grundfibrillen von $80\text{--}150 \text{ \AA}$ mit Perioden von etwa 400 \AA gefunden.

*) Die voraussichtlich in hohem Maß auftretenden thermischen Einwirkungen mögen hier unerwähnt bleiben.

2. Verfasser³⁾ konnten ebenso wie Eisenhut⁴⁾ die Tatsache ausnutzen, daß Cellulose z. B. in verdünnter Natronlauge stark quillt und somit plastisch wird. In diesem Zustand genügen viel geringere Kräfte zu einer Gestaltsänderung. Fasern lassen sich z. B. durch Auswalzen in sehr dünne Filme verwandeln.

3. Eine weitere Möglichkeit wurde von uns⁵⁾ im Anlösen von Präparaten und vor allem im Lösen und Wiederausfällen untersucht. Wir gingen hierbei von der durch Staudinger⁶⁾ festgestellten Tatsache aus, daß der Polymerisationsgrad von Cellulose bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln sich durch Lösen und Umfällen nicht ändert. Wir fanden auch erwartungsgemäß bei hochpolymeren Fasern (Baumwolle und in geringem Maße bei nach dem Streckspinnverfahren hergestellten Hydrat-cellulosefasern vom Polymerisationsgrad 500) ausgeprägte Strukturen, während dies bei niederpolymeren Zellwollen nicht mehr der Fall war.

So aufschlußreich die nach der bisher geschilderten Arbeitsweise erzeugten Bilder auch sind, so ist stets der Einwand zu erheben, daß die ursprüngliche Faserstruktur gewaltsam zerstört ist.

Es erschien daher reizvoll, solche Objekte elektronenmikroskopisch zu untersuchen, die aus Cellulose aufgebaut vor der Aufnahme keine mechanischen Eingriffe erforderlich machen.

Bildung von Cellulosemembranen durch Bakt. Xylinum

Die bisherigen großen Erfolge der Übermikroskopie auf dem Gebiete der Bakterienforschung⁷⁾ veranlaßten uns, unter anderem Bakt. Xylinum einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Dieser Organismus wurde bereits 1886 von A. J. Brown⁸⁾ eingehend untersucht, welcher feststellte, daß sich äußerst feste Membranen bilden (bis zu 2,5 cm Dicke), wenn Bakt. Xylinum in einer geeigneten Kohlehydrate enthaltenden Nährlösung gezüchtet wird. Er stellte fest, daß die gebildeten Membranen in ammoniakalischem Kupferhydroxyd leicht löslich sind und bei Hydrolyse mit Schwefelsäure einen reduzierenden Zucker ergeben. Auf Grund seiner Beobachtungen, daß die aus Fructose gebildete Membran einen dextrorotatorischen Zucker bei der Hydrolyse liefert, schlug Brown für diesen Polysaccharide bildenden Organismus den Namen Bakt. Xylinum vor. Weitere Untersuchungen über Bakt. Xylinum führten von Wisselingh⁹⁾ und insbesondere H. Hibbert¹⁰⁾ durch mit dem Ziele, die geeignetste Methode zur Bildung der Membranen und genügend reines Material für eine erschöpfende chemische Untersuchung des Gemisches herzustellen. Hibbert bestätigte die Wirkung von „Acetobacter Xylinus“ in gewissen Kohlehydrate oder polyhydrische Alkohole enthaltenden Nährlösungen auf die Bildung von polysaccharidischen Oberflächenmembranen.

Er zeigte, daß sich eine Lösung von 0,1% Asparagin, 0,5% KH_2PO_4 , 0,1% NaCl, 0,5% Äthylalkohol zur Förderung des Wachstums eignet und daß die Bildung der Cellulosemembrane durch Bakt. Xylinum nur mit Hexosezuckern, deren Anhydriden und solchen Substanzen erfolgt, die vermutlich leicht durch diese Organismen in Hexosen verwandelt werden können. Dabei erwies sich Fructose als die geeignetste Verbindung zur Bildung der polysacchariden Haut und zeigte in dieser Hinsicht eine bedeutend höhere Aktivität als irgendeine der Aldohexosen. Hibbert war auch der erste, welcher eine durchgreifende chemische Untersuchung des polymerisierten Produktes vornahm und die Identität desselben mit der Cellulose der Baumwolle durch Acetylierung mit einer Mischung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid nachwies, wobei Sulfurylchlorid als Katalysator verwendet wurde. Es fand sich eine beinahe quantitative Ausbeute an Cellulosetriacetat mit den gleichen Eigenschaften wie bei Baumwolle. Hierdurch und durch weitere Versuche wurde der Nachweis erbracht, daß derartige synthetische Cellulose mit normaler Baumwollcellulose identisch¹¹⁾ ist.

Dieser Beweis wurde später durch Röntgenfeinstrukturuntersuchungen erhärtet, worauf noch eingegangen wird. E. Schmidt¹²⁾ fand bei seinen eingehenden Untersuchungen über den Carboxylgehalt von Cellulose verschiedener Herkunft, daß diejenige von Bakt. Xylinum ebenso wie die verschiedensten Baumwollen 0,28% an COOH-Gruppen enthalten. Dieser Forscher verwendet zur Züchtung eine 5–10%-ige Rohrzuckerlösung, der 0,8% Nährsalze (0,3% Ammonsulfat, 0,3% primäres Kaliumphosphat, 0,2% Magnesiumsulfat) zugesetzt werden, wobei 3-mal nach je 48 Stdn. sterilisiert wird¹³⁾. Nach Zusatz von 2% Äthylalkohol wird mit Bakt. Xylinum geimpft und im Dunkeln bei 30° bebrütet. Nach 1–2 Tagen bildet sich eine Cellulosehaut, deren Wachstum nach 12–20 Tagen beendet ist. Wir fanden auch bei unseren eigenen Untersuchungen, daß sich richtige Membranen erst nach längerer Zeit bilden, welche beim Eintrocknen relativ starr und brüchig werden. Dicke Membranen erwiesen sich nicht als homogen, sondern aus dünnen Schichten zusammengesetzt, die untereinander fast parallel waren.

Polarisationsoptische Morphologie

Schneidet man aus der vom Bakt. Xylinum^{13a)} am Nährboden gebildeten Cellulosehaut ein Stück von einigen Quadratmillimetern heraus und untersucht es im Polarisationsmikroskop bei orthoskopischem Strahlengang, so beobachtet man meist ein wirr durcheinanderliegendes Netzwerk von Strängen mit einer dem Untergrund gegenüber stark erhöhten Doppelbrechung. Das ist qualitativ leicht daran zu erkennen, daß

diese Stränge bei einer Drehung des Präparates zwischen gekreuzten Nicols um 90° einmal hell aufleuchten und bei einer um 45° dagegen

Lichtmikroskopische Aufnahmen von Bakteriencellulose ($\nu = 160$)

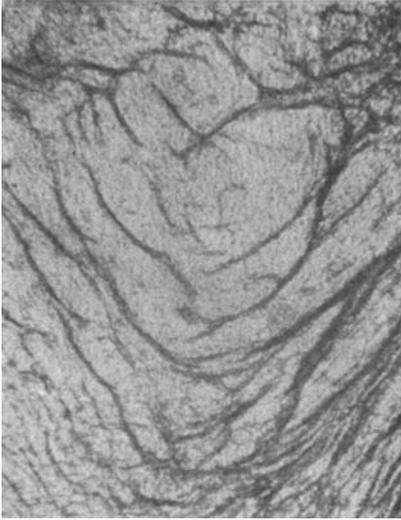


Abb. 1. Zwischen parallelen Nicols



Abb. 2. Zwischen gekreuzten Nicols

verdrehten Lage wieder verschwinden¹⁴⁾. Aber auch in den einzelnen Strängen selbst zeigt sich noch eine feinere Unterteilung in Gebiete mit größerem oder kleinerem Gangunterschied (Abb. 1—3 veranschaulichen die Verhältnisse).

Aus dem polarisationsoptischen Befund könnte man mit Hilfe der nachfolgenden elektronenoptischen Morphologie also schließen, daß diese Cellulosemembrane aus einem System von teilweise schlechter oder besser geordneten größeren und kleineren krystallartigen Strängen (Grundfibrillen) besteht.

Damit sind die qualitativen Auskünfte erschöpft, welche man aus der polarisationsmikroskopischen Morphologie, also im Bereich der Dimensionen von etwa 2000 \AA aufwärts erhalten kann.



Abb. 3. Präparat zwischen gekreuzten Nicols um 45° gegen die Ausgangsstellung (1) gedreht

Über den Bau im submikroskopischen Gebiet, also etwa unter 2000 Å bis herab zu 50 Å, soll nun die elektronenoptische Morphologie Aufschluß bringen.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bakteriencellulose

Präparate für die elektronenoptische Untersuchung wurden in folgender Weise gewonnen:

Nach wenigstens 12 Tagen*) wurde ein Stück der Membrane vom Nährboden losgeschnitten und in destilliertem Wasser mittels des Objektträgervibrators nach M. v. Ardenne¹⁵⁾ dispergiert. Ein Tropfen der die Cellulose in feinsten Verteilung enthaltenden Flüssigkeit wurde auf die Objektträgerblende gebracht und eingetrocknet. Als Objektträger diente eine Kollodiumfolie. Die Untersuchungen wurden sowohl im Übermikroskop von Siemens & Halske wie im Elektronenmikroskop des Herrn Baron v. Ardenne vorgenommen. Eine Anzahl übermikroskopischer Aufnahmen ist in den Abb. 4—10 wiedergegeben. Die Art der Präparation vermeidet stärkere mechanische oder chemische Eingriffe in das Primärgefüge; immerhin ist die Behandlung im Vibrator mit einer gewissen Auflockerung der Membranteilchen verknüpft, was für die Herstellung einwandfreier Bilder günstig ist. Die Abb. 4 zeigt eine Anzahl länglicher Bakterien von etwa 3000—5000 Å Durchmesser und 10000—20000 Å Länge (Stäbchen) ohne irgendwelche Cellulosepartikelchen. Dieses Bild findet man nach verhältnismäßig kräftigem Vibrieren, wodurch die Bakterien von der Cellulose losgerissen wurden. In den Abb. 5—6 sind darüber hinaus einzelne Fäden oder Bänder zu erkennen, die von den Bakterien ausgehen und sie teilweise verknüpfen. Diese flachen Bänder haben eine Dicke von schätzungsweise weniger als 100 Å**) und Breiten bis etwa 5000 Å. Abb. 7 zeigt eine Übersicht über das innerhalb der Membran gebildete Gewirr von Cellulosefasern, während Abb. 8 mit einer Vergrößerung von 40000 einzelne Fasern in ihren Dimensionen klar herauszuarbeiten versucht. Die Bakterien selbst werden vermutlich ebenso aus Eiweiß bestehen wie Bakt. Delbrücki u. a. Die aus Cellulose unter der Mitwirkung von Fermenten gebildeten Fäden bzw. Bänder stellen allem Anschein nach die Bausteine der Membranen dar; bei näherer Betrachtung erkennt man aber, daß besonders die breiteren Bänder noch aus einer Anzahl schmalerer Fasern von 200 Å Breite zusammengesetzt sind (vgl. Abb. 8), wobei sich bei einer Vergrößerung von 40—50000 Querunterteilungen zeigen.

*) Nach Hibbert erreicht die Menge des auf solchem Nährboden durch Bakterium Xylinum gebildeten polysacchariden Körpers ein Maximum etwa 10 Tage nach der Inokulation.

**) Dies läßt sich daraus schließen, daß die Bänder gut mit 60 KV-Elektronen durchstrahlbar sind.

Die von einem relativ wenig im Vibrator dispergierten Teilchen herrührende Abb. 7 läßt deutlich ein Geflecht von wirr durcheinanderliegenden Bändern erkennen. Man kann sich dies dadurch entstanden



Abb. 4. Aufnahme von Bakterium Xylinum.
Vergr. 10000



Abb. 6. Geflecht aus Cellulosebändern mit darin befindlichem Bakterium.
Vergr. 10000



Abb. 5. Bakterium Xylinum mit Einzel-
fäden aus Cellulose.
Vergr. 10000

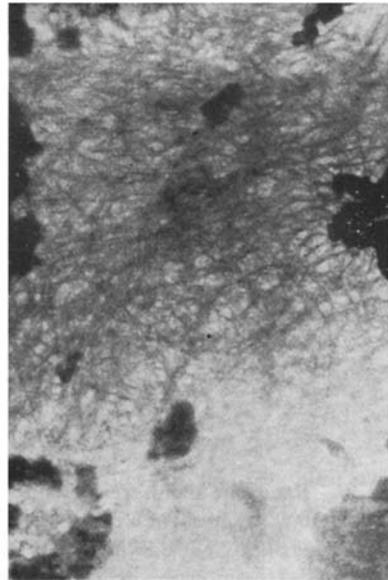


Abb. 7. Folie aus Bakteriencellulose
mit Fadenstruktur oder Bandstrukturen.
Vergr. 10000

| 1 μ |

denken, daß die von den einzelnen Bakterien „gesponnenen“ Fäden allmählich durch neu hinzukommende Fäden mehr und mehr miteinander verschlungen bzw. „verwebt“ werden. Eine Orientierung der Bänder ist in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht festzustellen (vgl. unten). In der Abb. 9 ist nochmals die Randzone einer größeren Membranpartikel wiedergegeben, welche aus einer etwa $\frac{1}{2}$ cm starken Folie herauspräpariert und dann freitragend über die Bohrung des Objektträgers hinweggelegt worden war. Auch hier wird durch das über den Rand des Objektes herausragende Gewirr von Cellulose-

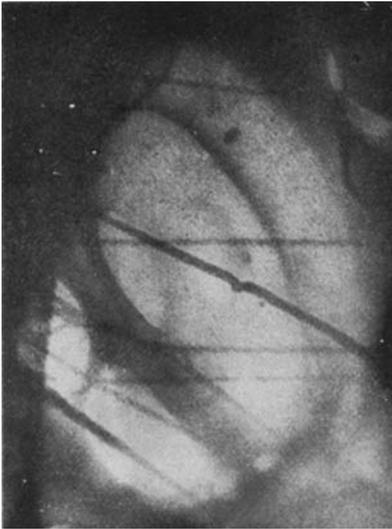


Abb. 8. Bänder aus Bakteriencellulose in 40000-facher Gesamtvergrößerung

1μ

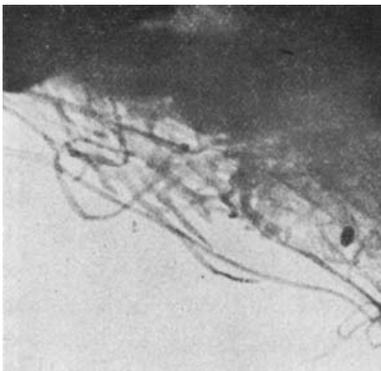


Abb. 9. Randzone einer freitragend auf die Objektträgerblende aufpräparierten Partikel aus Bakteriencellulose. Gesamtvergr. 34000

1μ

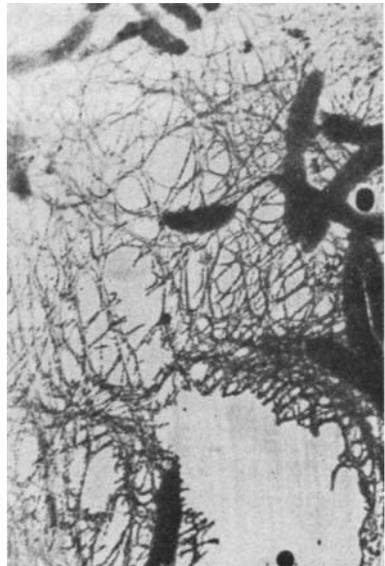


Abb. 10. Bakteriencellulose auf Hefeextrakt gewachsen. Nach sehr langer Bestrahlung Präparat geschrumpft.

Vergr. 10000

bändern die Fadenstruktur der Bakteriencellulose erneut bewiesen.

Es erhebt sich die Frage, ob man es bei diesen Fäden, deren Länge sich oft bis auf 40μ erstreckt, bei einer Mindestbreite von etwa 200 \AA

und Dicke von 100 Å mit primären Struktureinheiten der Cellulose zu tun hat. Irgendein charakteristisches Feingefüge dieser Bänder ist selbst bei stark vergrößerter Abbildung (elektronopt. 10000, lichtopt. Nachvergrößerung 4-fach, vgl. Abb. 8) kaum zu erkennen. Dagegen beobachtet man nach längerer und etwas intensiver Bestrahlung der Präparate mit Elektronen, daß die Ränder der Fäden schartig werden und sich schließlich Bläschen bzw. Knötchen von ungefähr 250 Å Durchmesser bilden (vgl. Abb. 10). Offenbar handelt es sich hierbei um Zersetzungs- bzw. Verbrennungsvorgänge. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Zerfallsprodukte ihre eigentümliche Form dem Vorhandensein noch kleinerer Bausteine von größenordnungsmäßig 250 Å in den Bändern verdanken.

Vielleicht ist die Ausbildung derartiger Bänder spezifisch für aus Bakt. Xylinum erzeugte Cellulose und mit den zur Synthese benutzten Fermenten verbunden.

Röntgen- und Elektroneninterferenzeffekte

Wie bereits bemerkt, wurde schon früher an Hand von Röntgeninterferenzen die Identität von Bakteriencellulose mit nativer Cellulose (von Baumwolle usw.) nachgewiesen. Bereits H. Mark und v. Susich^{15a)} erhielten beim Dehnen feiner Bakterienhäute gut orientierte Röntgendiagramme, deren Auswertung ergab, daß sie sich der gleichen monoklinen quadratischen Form zuordnen lassen wie die von nativer Cellulose. Beim Dehnen stellt sich die (101)-Ebene der Krystalle parallel zur Folienebene und die [010]-Richtung (Faserachse parallel zur Dehnungsrichtung). Eggert und Luft¹⁶⁾ fanden 1930, daß von E. Schmidt-München präparierte Bakt. Xylinum-Membranen im getrockneten Zustand Röntgendiagramme ergeben, die denen von β -Cellulose nicht unähnlich waren. Ipatjef¹⁷⁾ untersuchte Membranen gleicher Herkunft, jedoch ohne eindeutiges Ergebnis. Weitere röntgenographische Untersuchungen rühren von Khouvine, Champetier und Sutra¹⁸⁾ sowie Hibbert und Barsha¹⁹⁾ her. Besonders ausführliche Studien veröffentlichte Sisson²⁰⁾ bei synthetischen Fasern aus Membranen von Bakteriencellulose zur Beantwortung der Frage, inwieweit die gefundene Orientierungstendenz der (101)-Ebene und die Stellung von [010-] parallel zur Faserachse durch die bandförmige Gestalt der Krystallite oder durch besondere Kohäsionskräfte dieser dicht mit OH-Gruppen besetzten Ebene bedingt ist, ohne jedoch zu einer klaren Lösung zu kommen.

Schließlich seien auch die Versuche von Gross und Clark²¹⁾ an Membranen von Bakteriencellulose nach Sisson sowie Hibbert und Mc. Gill erwähnt, welche lange dünne Bänder des Materials in der gleichen Art wie Meyer und Mark dehnten, oder nach einer von Sisson an-

gegebenen Methode²²) behandelten. Infolge der besonders guten Orientierung der kristallinen Celluloseanteile in der Membran können diese Präparate mit Hilfe von Einkrystallmethoden (Laue-Drehkrystall- und Röntgengoniometeraufnahmen) untersucht und zur Entscheidung über die verschiedenen möglichen Elementarkörper der Cellulose herangezogen werden.

Unsere eigenen Versuche ergaben, daß bereits in der ungedehnten Membran nach dem Trocknen eine Art Ringfasertextur auftritt. Wie die Abb. 11a beweist, welche von einem Präparat 57 Tage nach der Inokulation herrührt, ist der Reflex (101) nur relativ schwach sichtbar, was darauf hindeutet, daß die Ebene (101) bei einem großen Teil der Krystallite nahezu in der Membrane liegt. Die Aufnahme Abb. 11b von einem anderen Präparat mit einer sehr deutlich sich abhebenden Membran herrührend, zeigt eine noch bessere Orientierung. Hier tritt der Reflex der Ebene (101) überhaupt nicht mehr auf, während die Interferenzen A_2 , II_0 , I_2 , A_4 , III_1 , A_3 , I_5 , III_3 , IV_0 vorhanden sind. Die gefundenen Reflexe sind in der Tab. 1 zusammengestellt, welche zum Vergleich die Werte von $\frac{4 \sin^2(\vartheta/2)}{\lambda^2}$ nach Andress²³) und Kiessig²⁴) nebst Indizes enthält. Man kann nun aus dem Fehlen von (101) nicht mit aller Strenge schließen, daß in der ungedehnten Membran eine Ringfaserstruktur vorliegt. Hierzu müßte die Lagenkugel noch durch weitere Aufnahmen in verschiedenen Richtungen des Primärstrahls zur Membranebene abgetastet werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Röntgenaufnahme von einer Membran hergestellt, welche gedehnt und zusätzlich stark verdrillt wurde, um den Reflex (101) (A_1) in eine für die Interferenz günstige Lage zu bringen. Wie die Tab. 1 zeigt, tritt der Reflex (101) in diesem Diagramm (Abb. 11c) tatsächlich mit der richtigen Intensität auf*).

Das Auftreten einer Ringfasertextur in der Membranebene ist sehr interessant und kann in Parallele mit der Ringfasertextur z. B. dünner Cellophanfolien gebracht werden. Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man die im Elektronenmikroskop sichtbare Bandstruktur der Cellulosefibrillen heranziehen, wenn man sich vorstellt, daß sich die zunächst wirt durcheinanderliegenden Bänder beim Schrumpfen der Membran durch den Trocknungsprozeß flach in eine Ebene legen ähnlich wie Papierschlängen.

*) Damit ist gleichzeitig der Beweis erbracht, daß das Verschwinden des (101)-Reflexes im Diagramm der Bakteriencellulose nicht darauf beruht, daß durch Annäherung an einen rhombischen Elementarkörper die Interferenzen A_2 und A_2 zusammenfließen; nachdem Kubo [Z. physik. Chem. (A) 187, 297 (1940)] derartiges bei gewissen nativen Cellulosen beobachtet hat, konnte diese Möglichkeit nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

Bei weiterem Dehnen bzw. Strecken und Walzen der Membran werden die Bänder dann noch in der Streckrichtung mit ihrer Längsachse orientiert, so daß eine „beschränkte Fasertextur“ entsteht, wie sie im Röntgenbild beobachtet wird (vgl. Abb. 11 c).

Röntgendiagramme von Bakteriencellulose (mit $\text{Co}_{K\alpha}$ -Strahlung hergestellt; $\lambda = 1,7853 \text{ \AA}$)

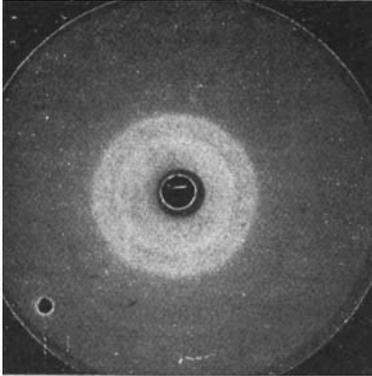


Abb. 11 a

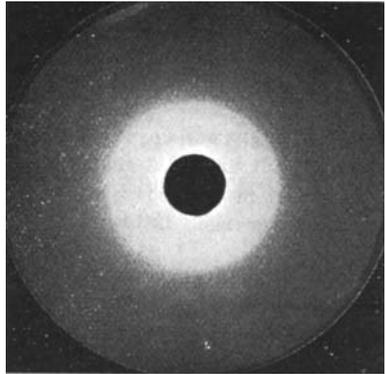


Abb. 11 b

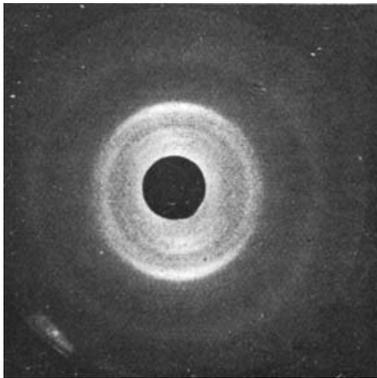


Abb. 11 c

Abb. 11 a. Senkrecht zur Membranebene eingestrahlt. Membran völlig ungedehnt, Andeutungen einer Ringfaserstruktur.

Abb. 11 b. Membran noch unverformt, senkrecht zur Membranebene eingestrahlt, ausgesprochene Ringfaserstruktur.

Abb. 11 c. Membran gedehnt und tordiert. Diagramm einer beschränkten Fasertextur.

Im Zusammenhang mit den morphologischen Untersuchungen wurden Elektronenbeugungsaufnahmen unserer Präparate sowohl mit dem Siemens-Übermikroskop als auch mit dem Elektronenmikroskop von M. v. Ardenne hergestellt. Es sei erwähnt, daß Elektronenbeugungsdiagramme von Bakteriencellulose erstmalig von Kakinoki²⁵⁾ veröffentlicht wurden. Die von uns beobachteten Interferenzen sind in Tab. 2 zusammengestellt; es läßt sich feststellen, daß auch hier der Reflex $A_1(101)$ nicht erscheint, was

Tabelle 1
Röntgenaufnahmen von Bakteriencellulose
Co-Strahlung $\lambda_{K\alpha} = 1,7853 \text{ \AA}$; $D = 34 \text{ mm}$ (= Abst. Präparat-Film)

Strahl \perp Membran		Membran gestreckt und verdrillt		Vgl. mit Werten von Andress		Meßergebnisse nach Kiessig
r mm	$\frac{4 \sin^2 (\vartheta/2)}{\lambda^2}$	r mm	$\frac{4 \sin^2 (\vartheta/2)}{\lambda^2}$	$\frac{4 \sin^2 (\vartheta/2)}{\lambda^2}$	Bezeichnung	$\frac{4 \sin^2 (\vartheta/2)}{\lambda^2}$
—	—	10,1	0,0262	0,0281	A ₁ (101)	0,0280
11,7	0,034	11,8	0,0347	{ 0,0348 0,0384	{ A ₂ (101) II ₀ (020)	{ 0,0340 0,0385
13,9	0,0465	14	0,0472	{ 0,0446 0,0543	{ I ₂ (111) II ₁ (021)?	{ 0,0535
16,4	0,0625	16,5	0,063	0,0660	A ₄ (002)	0,0661
—	—	20,4	0,089 ₄	—	*)	—
—	—	22,2	0,102	0,700	III ₁ (130), (031)	0,100
28,0	0,145	28,0	0,145	0,149	{ A ₇ (301), A ₈ (103), (003)	{ 0,142
—	—	—	—	0,149	{ I ₅ (310), (212), (311)	{ 0,146
—	—	—	—	0,145	III ₃ (230)	0,146
—	—	—	—	0,151	IV ₀ (040)	0,149

Tabelle 2
Elektroneninterferenzen von Bakteriencellulose
45 KV; $\lambda = 0,05774 \text{ \AA}$; $D = 580 \text{ mm}$

Aus Elektronenbeugungsdiagrammen berechnet			Beobachtungen von Andress		Meßwerte v. Kiessig
Int.	r	$\frac{4 \sin^2 (D/2)}{\lambda^2}$	$\frac{4 \sin^2 (D/2)}{\lambda^2}$	Bezeichnung	$\frac{4 \sin^2 (D/2)}{\lambda^2}$
st.	6,6	0,0387	{ 0,0348 0,0384	{ A ₂ (101) II ₀ (020)	{ 0,0348 0,0385
sst.	7,9	0,0552	0,0540	II ₁ (021)	0,0535
diffus	6,2—10	{ 0,0343 0,0890	—	**)	—
diffus	15—18	{ 0,186 0,288	—	***)	—

*) Diese nur ganz schwach angedeutete Interferenzlinie läßt sich folgenden von Andress berechneten Reflexen zuordnen: A₄ (102); I₃ (112), (211).

**) Am Zustandekommen dieses diffusen Ringes können folgende von Andress beobachteten Interferenzen beteiligt sein: A₄ (002); I₂ (111); II₀ (020), (120); II₁ (021).

***) In dieses Interferenzgebiet fallen nach Andress die Reflexe: A₉ (400), (303); A₁₀ (004); I₇ (113), (312), (213); IV₁ (141), (240); IV₂ (042).

auf die gleiche Ursache wie bei den Röntgenaufnahmen, nämlich eine Art Ringfasertextur, zurückzuführen ist. Deutlich zu erkennen und indizierbar sind die Interferenzen A_2 , II_0 und II_1 in der Bezeichnung nach Andress (a. a. O.), außerdem treten einige diffuse Ringe auf, die einer ganzen Anzahl möglicher Reflexe von Gitterebenen zugeordnet und daher nicht eindeutig indiziert werden können.

Die Aufnahmen und Elektronenbeugungsversuche mit dem Siemens-Übermikroskop nach Ruska und v. Borries wurden zuerst von Herrn Dipl.-Ing. L. Wallner²⁶⁾, die Kontrollaufnahmen mit dem Übermikroskop sowie am Elektronenmikroskop von M. v. Ardenne wurden durch Herrn Dr. F. Günther ausgeführt, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

Ebenso sind die Verfasser den Herren Dr. v. Borries sowie Dr. E. Ruska vom Laboratorium für Übermikroskopie, der Firma Siemens & Halske für die Bereitstellung des Übermikroskops und verschiedene Hinweise, ebenso wie Herrn Baron M. v. Ardenne für die Möglichkeit der Arbeit am Universal-Elektronenmikroskop und wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Die Präparate, an denen wir unsere Untersuchungen durchführten, hat uns freundlicherweise Herr Prof. Dr. C. Weygand vom Chemischen Institut der Universität Leipzig zur Verfügung gestellt. Sie wurden von Herrn Dr. Detert auf Agarnährboden gezüchtet.

Literaturübersicht

1. E. Franz, L. Wallner u. E. Schiebold, Kolloid-Z. **97**, Heft 1 (1941).
2. Hess u. Mitarb., Kolloid-Z. Februar 1942.
3. E. Franz, F. H. Müller u. L. Wallner, 2. Forsch.-Heft des ZKR.
4. E. Kuhn, Melliand Textilber. 1941, Nr. 5.
5. E. Schiebold, E. Franz u. L. Wallner, 3. Forsch.-Heft des ZKR.
6. Staudinger, Org. Kolloidchemie, II. Auflage, 1941.
7. E. Wessel, Z. Tuberkulose **88**, 22 (1942); H. Ruska, Arch. f. ges. Virusforsch. **2**, 345 (1942); F. Jung, Die Naturwissenschaften **30**, 472 (1942).
8. A. J. Brown, J. chem. Soc. (London) **49**, 172, 432 (1886); **51**, 643 (1887).
9. v. Wisselingh, Chem. Zentralbl. **21**, 522 (1917).
10. H. Hibbert, Science **71**, 419 (1930); H. Hibbert u. J. Barsha, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3907 (1931).
11. Nach Fikentscher [Cellulosechemie **13**, 58 (1932)] beträgt die eigene Viscosität ($K \cdot 10^3$) 165, woraus sich ein Polymerisationsgrad nach Staudinger von etwa 1100 errechnen läßt.
12. E. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 544 (1935).
13. E. Schmidt, Cellulosechemie **8**, 241 (1931).
- 13*) Kulturen von Bakt. Xylinum wurden uns freundlicherweise durch Herrn Dr. Peukert, Geschäftsführer der Biosyn-G. m. b. H., zur Verfügung gestellt.
14. Vgl. Rinne-Berek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop.
15. M. v. Ardenne, Angew. Chemie **54**, 144 (1941).
- 15*) H. Mark u. G. v. Susich, Z. physik. Chem. (B) **4**, 431 (1929).
16. J. Eggert u. F. Luft, Z. physik. Chem. (B) **7**, 468 (1930).
17. V. N. Ipatjef, C. R. Acad. Sci. de U. R. S. S., Ser. A, 381 (1930).

18. Y. Khouvine, G. Champetier u. R. Sutra, C. R. **194**, 208 (1932).
19. Hibbert u. J. Barsha, J. chem. Soc. (London) **53**, 3907 (1931).
20. W. A. Sisson, J. physik. Chem. **40**, 343 (1936), 2. Mitt.; W. A. Sisson u. G. L. Clark, Ing. Chem. Anal. Edd. **5**, 296 (1933).
21. S. T. Gross u. G. L. Clark, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. (A) **99**, 357 (1938).
22. Sisson, a. a. O.
23. K. R. Andres, Z. physik. Chem. (B) **2**, 380 (1929).
24. H. Kiessig, ebenda **43**, 79 (1939).
25. Kakinoki, Proc. Phys.-math. Soc. Japan **22**, 1010, 1017 (1940).
26. E. Franz, E. Schiebold u. L. Wallner, Übermikroskopische Beiträge zur Morphologie der Cellulose. Beihefte zur Zeitschrift Die Chemie.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen
Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Übermikroskopische Untersuchungen an hydrolytisch abgebauten Fasern

314. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾

Von **E. Husemann**

(unter Mitarbeit von **A. Carnap**)

Mit 24 Abbildungen

(Eingegangen am 10. April 1943)

Die Untersuchung des Feinbaus natürlicher und künstlicher Fasern mittels Röntgenographie und Mikroskopie hat zu einer Reihe von bemerkenswerten Resultaten geführt. So ist es gelungen, die Größe der Elementarzellen und angenähert auch diejenige der kristallisierten Bereiche, der Micellen, zu bestimmen; ferner wurden die als Bauelemente lange bekannten Dermatosomen und Fibrillen genauer untersucht und es gelang, Aussagen über ihre Lagerung in der Faser zu machen²⁾. Trotz eingehender Untersuchungen sind einige Fragen noch strittig, so z. B. die nach der Existenz einer Hautsubstanz bei nativen Fasern und der Selbständigkeit der einzelnen Bauelemente³⁾. Da das Übermikroskop mit seiner Auflösungsgrenze von einigen $m\mu$ die Kluft zwischen Lichtmikroskopie und Röntgenographie

¹⁾ Zugleich 86. Mitt. über Cellulose. 85. Mitt. über Cellulose vgl. H. Staudinger u. W. Döhle, J. prakt. Chem. [2] **161**, 219 (1942); 313. Mitt.: H. Staudinger, Kunststoffe, im Druck.

²⁾ Vgl. z. B. als neuere Zusammenfassung bei A. Frey-Wyssling, Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, Verlag Springer, Berlin 1935.

³⁾ A. Frey-Wyssling, Naturwiss. **28**, 385 (1940); M. Staudinger, J. prakt. Chem. [2] **160**, 203 (1942).