

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 Verbindungen<sup>1)</sup>

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 machen<sup>2)</sup>. 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 Bauelemente<sup>3)</sup>. Da das Übermikroskop mit seiner Auflösungsgrenze von einigen  $m\mu$  die Kluft zwischen Lichtmikroskopie und Röntgenographie

<sup>1)</sup> 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.

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

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

überbrückt, scheint es zur Klärung dieser und anderer Fragen geeignet zu sein.

Wie aus den bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet hervorgeht, stehen der Faseruntersuchung mit dem Übermikroskop einige Schwierigkeiten entgegen. Erstens können nur Objekte untersucht werden, deren Dicke weit unter einem  $\mu$  liegt, da die Elektronenstrahlen nur eine sehr geringe Durchdringungsfähigkeit besitzen. Sind die Faserteile zu dick, so erscheinen sie nur als Silhouette, ohne daß sich Einzelheiten der Struktur erkennen lassen und außerdem werden sie häufig durch die Wirkung der absorbierten Strahlen verändert<sup>4)</sup>. Es ist also notwendig, Verfahren zu entwickeln, die eine extreme Zerkleinerung der Substanz ohne Zerstörung der ursprünglichen Struktur ermöglichen. Eine zweite Schwierigkeit besteht darin, daß es häufig nicht leicht ist, den Nachweis dafür zu erbringen, daß die im übermikroskopischen Bild sichtbare Struktur wirklich dem untersuchten Stoff zukommt, da ja nur ganz geringe Substanzmengen auf den Objektträgerfilm mit einem Durchmesser von etwa 0,1 mm gebracht werden können. Es ist daher noch weit mehr als bei mikroskopischen Untersuchungen notwendig, sich durch Herstellung einer großen Anzahl von Präparaten von der Reproduzierbarkeit der aufgefundenen Strukturen zu überzeugen. Nur so gelingt es, das Charakteristische herauszufinden und Irrtümer zu vermeiden. Es können nur Strukturen, die bei verschiedenen Präparaten immer wieder gefunden werden, als eindeutig nachgewiesen gelten.

Als Basis einer fruchtbaren übermikroskopischen Faseruntersuchung ist also nur eine Methode geeignet, die es gestattet, die Fasern ohne starke Deformierungen in ihre Bauelemente zu zerteilen und auf den Objektträgerfilm zu bringen. Da die bisherigen Präparationsarten z. B. Mahlung in der Schwingmühle<sup>5)</sup>, Anquellung<sup>6)</sup>, Abschabung<sup>7)</sup>, Schneiden mit dem Keilschnittmikrotom<sup>8)</sup> und geringer chemischer Abbau<sup>9)</sup> unseres Erachtens diesen Anforderungen noch nicht in vollem Maße genügen, haben wir vor der Inangriffnahme spezieller Untersuchungen Versuche in dieser Hinsicht unternommen.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen erwies sich die schon bei lichtmikroskopischen Untersuchungen erfolgreich angewandte Methode<sup>10)</sup>

<sup>4)</sup> H. Ruska, Kolloid-Z. **92**, 276 (1940).

<sup>5)</sup> K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, Z. physik. Chem. (B) **49**, 64 (1941).

<sup>6)</sup> O. Eisenhut u. E. Kuhn, Chemie **55**, 198 (1942).

<sup>7)</sup> A. Hamann, Kolloid-Z. **100**, 248 (1942).

<sup>8)</sup> H. Ruska u. M. Kretschmer, Kolloid-Z. **93**, 164 (1940).

<sup>9)</sup> M. v. Ardenne, Elektronenübermikroskopie, Springer, Berlin 1940, S. 264.

<sup>10)</sup> M. Staudinger, J. prakt. Chem. [2] **160**, 203 (1942).

des Faserabbaus mit nachträglicher Zerquetschung ohne vorheriges Anquellen als besonders geeignet. Zum Unterschied von den bisherigen Faserpräparierungen scheint es für die übermikroskopische Technik besonders wichtig zu sein, den Abbau bis zu Polymerisationsgraden von 200 und darunter durchzuführen. Der Zerfall der Fasern geht dann sehr leicht vonstatten, so daß Deformationen nicht eintreten. Ein derartiges Verfahren wird dadurch ermöglicht, daß einmal gebildete makromolekulare Strukturen sehr beständig sind und auch durch einen weitgehenden Abbau nicht zerstört werden, wie von M. Staudinger mikroskopisch<sup>10)</sup> und von Plötze und Person<sup>11)</sup> röntgenographisch nachgewiesen wurde. Die Art des Abbaus scheint keinen wesentlichen Einfluß auszuüben, solange eine Quellung vermieden wird; denn es wurden übereinstimmende Resultate erhalten bei der trockenen Behandlung von Baumwolle mit Chlorgas wie bei der Hydrolyse mit 0,5-mol. Kaliumbisulfat und 2n-Salzsäure bei 60°. Eine Mercerisation, d. h. Behandlung mit 17,5 %-iger Natronlauge, verändert dagegen infolge der Quellung native Fasern weitgehend.

Die Herstellung der übermikroskopischen Präparate geht folgendermaßen vor sich. Einige kleine Stücke der gereinigten und abgebauten Fasern<sup>12)</sup> werden auf einen normalen Objektträger gebracht, mit Wasser befeuchtet und vorsichtig mit dem Deckglas bedeckt. Nachdem man sich durch mikroskopische Betrachtung von der intakten Struktur der Fasern überzeugt hat, werden sie durch schwaches Klopfen mit einem Glasstab oder vorsichtiges Verreiben zerquetscht. Sie zerfallen in längliche Bruchstücke (vgl. Abb. 1—4, S. 20). Nach Abheben des Deckglases gibt man einige Tropfen destilliertes Wasser zu, rührt mit einem Glasstab um und bringt nach Absitzen der gröberen Anteile mit einer Platinöse einen Tropfen auf die befilmten Objektträgerblenden<sup>13)</sup>. Nach dem Eintrocknen des Wassers sind die Präparate fertig zur Beobachtung.

Mittels dieser einfachen Präparationsmethode wurden eine Reihe von Faserarten untersucht, um festzustellen, ob sich entsprechend den verschiedenen Eigenschaften der untersuchten Materialien charakteristische Strukturunterschiede z. B. zwischen Cellulose- und Eiweißfasern sowie zwischen nativen und regenerierten Fasern auffinden lassen.

### Vorbereitung der Fasern

Nordamerikanische Baumwolle wurde mit Benzol und Aceton je 8 Stunden extrahiert, unter Durchleiten von gereinigtem Stickstoff 3 Stunden mit 2 %-iger Natronlauge gekocht und mit Wasser, verd. Essig-

<sup>10)</sup> E. Plötze u. H. Person, Naturwiss. 27, 693 (1939).

<sup>11)</sup> Über die Vorbereitung der Fasern vgl. folgenden Abschnitt.

<sup>12)</sup> H. Ruska, Naturwiss. 27, 287 (1939).

säure, Methanol und Äther gewaschen. Die Trocknung erfolgte bei 30° i. V. Zur Herstellung reiner Ramiecellulose wurde technische Ramie mit 0,2%-igem Chlordioxyd unter Pyridinzusatz<sup>14)</sup> 2 Tage behandelt, unter Luftausschluß 15 Stunden mit 8%-iger Natronlauge bei Zimmertemperatur geschüttelt und wie die Baumwolle gewaschen. Reine Fasern von *Arundo donax*-Cellulose erhielten wir durch 14tägigen Aufschluß des geschälten italienischen Schilfrohres mit 0,6%-igem Chlordioxyd und Zugabe von Pyridin, Extraktion mit 8%-iger Natronlauge unter Luftausschluß und Waschung wie bei Baumwolle angegeben.

Die Holzcellulose wurde in der gleichen Art durch Aufschluß von extrahiertem Buchenholz gewonnen.

Wolle und Seide wurden mit Benzol und Aceton extrahiert. Die übrigen Fasern — Lanusa, Cuprama, Vistra und Polyamidfasern — wurden ohne Vorbehandlung hydrolytisch abgebaut.

Der Abbau der Fasern erfolgte bei 60° mit etwa 2*n*-HCl bzw. 0,5-mol. KHSO<sub>4</sub>-Lösung. Die Dauer des Abbaus wurde variiert zwischen 1 Stunde und 116 Tagen. Von den Cellulosefasern wurden die Polymerisationsgrade durch Viscositätsmessungen in Schweizers Reagens bestimmt nach dem Staudingerschen Viscositätsgesetz:  $Z\eta = K_m \cdot P$ <sup>15)</sup>.

Bei Seide, Wolle und Polyamidfasern wurden keine Bestimmungen des Polymerisationsgrades durchgeführt. In diesen Fällen setzte man den Abbau so lange fort, bis bei leichtem Zerquetschen ein Zerfall in Fibrillen eintrat.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind aus dem sehr großen Bildmaterial einige charakteristische Aufnahmen der einzelnen Faserarten in den Tafeln zusammengestellt. Sie zeigen in möglichst typischer Art die Verschiedenartigkeit der Materialien. Die Mikroaufnahmen<sup>16)</sup> (Abb. 1—4, S. 20) sollen die intakte Struktur der Fasern und den Zerfall nach der Quetschung zeigen.

### Ergebnisse der übermikroskopischen Untersuchungen<sup>17)</sup>

#### a) Native Fasern

Wie aus den Abb. 5—8, S. 20 u. 22, hervorgeht, verhalten sich Baumwolle und Ramie bei dieser Untersuchungsmethode etwa gleichartig.

<sup>14)</sup> E. Schmidt u. Mitarb., Cellulosechem. 12, 62, 201 (1931).

<sup>15)</sup> H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, 2. Aufl. 1942. Verlag Vieweg.

$$Z\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}, \quad P = \text{Polym.-Grad}, \quad K_m = 5 \cdot 10^{-4}.$$

<sup>16)</sup> Für die Herstellung der Mikroaufnahmen danken wir auch an dieser Stelle Frau Dr. M. Staudinger herzlich.

<sup>17)</sup> Es wurde ein Übermikroskop nach Ruska u. v. Borries der Siemens u. Halske A.G. zu den Aufnahmen verwendet.

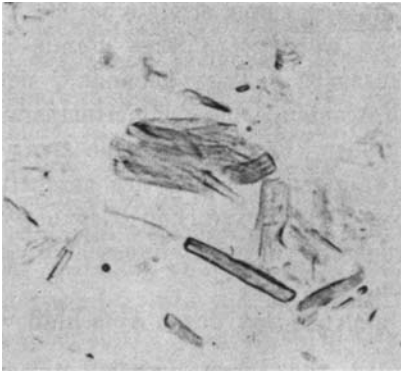


Abb. 1. Ramie. 55 Tage HCl. DP = 170



Abb. 2. Wolle. 17 Stunden HCl

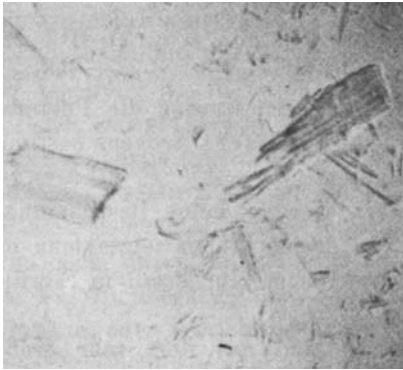


Abb. 3. Lanusa. 2 Stunden HCl

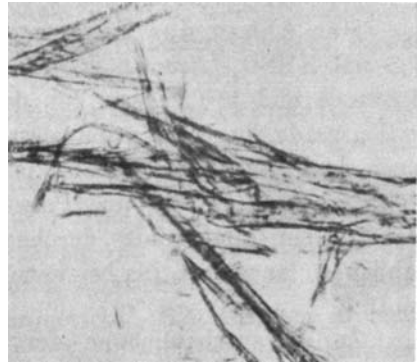


Abb. 4. Polyamidfasern. 29 Stunden HCl  
Vergrößerung 400-fach

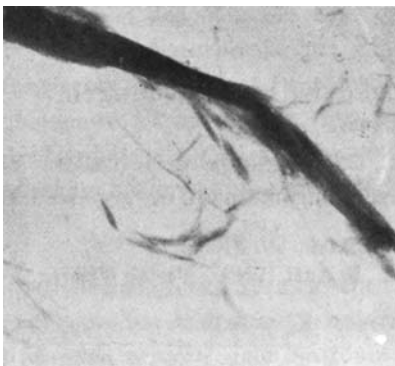


Abb. 5. Baumwolle. 59 Tage HCl  
DP = 180

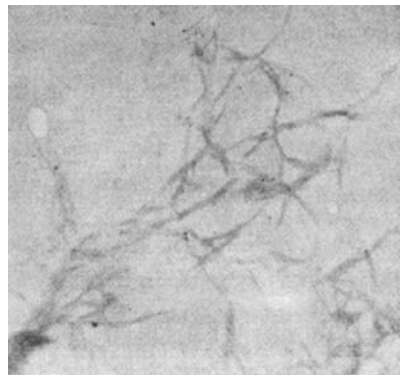


Abb. 6. Baumwolle. 97 Tage  $\text{KHSO}_4$   
DP = 100  
Elektronenoptische Vergrößerung 15200-fach

Sie spalten bei der Quetschung in Fibrillen ganz verschiedener Länge und Dicke auf. Die dünnsten Einzelfasern haben einen Durchmesser von 60 Å, liegen also bereits an der Grenze des Auflösungsvermögens des Übermikroskops. Man gewinnt aus den Bildern den Eindruck, daß durch das Quetschen eine Gleitung der durch den Abbau gelockerten Faserteile stattfindet, so daß je nach der Stärke der Beanspruchung dünnere oder dickere Fibrillen entstehen. Eine asbestähnliche Aufspaltung, wie sie von Hess, Kiessig und Gundermann<sup>18)</sup> abgebildet wurde, konnten wir in keinem Fall feststellen. In Übereinstimmung mit Frey-Wyssling<sup>19)</sup> und M. Staudinger<sup>20)</sup> muß man also annehmen, daß die Fibrillen keine selbständigen und in der Größe vorgebildeten Bausteine sind, wie vielfach angenommen wird<sup>21)</sup>, sondern zufällig zusammenhaftende Fadenmoleküle. Eine Andeutung für eine Hautsubstanz<sup>22)</sup> wurde auf keiner der vielen Aufnahmen gefunden. Da die Zerteilung sich so weitgehend durchführen läßt ohne Aufhebung der charakteristischen Faserstruktur, müßte die Fremdhaut zumindest die Micellen, vermutlich aber die Moleküle umhüllen, eine etwas absurde Vorstellung.

Die Frage nach der charakteristischen Größe und der Selbständigkeit der Micellen als Bauelemente läßt sich noch nicht beantworten, da die röntgenographisch bestimmte Dicke von etwa 60—80 Å<sup>23)</sup> bereits nahe an der Auflösungsgrenze liegt. Die bisherige Grenze der Aufspaltbarkeit bei 60 Å darf also nicht ohne weiteres als Beweis für die Stabilität der Micellen betrachtet werden.

Wie besonders aus Abb. 5, S. 20 ersichtlich ist, sind in erheblicher Anzahl kurze Stäbchen verschiedener Länge und Dicke vorhanden und es liegt nahe, sie als Bauelemente nach Art der „Grundfibrillen“ von Hess, Kiessig und Gundermann<sup>24)</sup> aufzufassen. Diese Frage soll erst in einer späteren Arbeit diskutiert werden, da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, und insbesondere geprüft werden soll, inwieweit ein Zusammenhang besteht zwischen diesen Faserelementen und den von G. V. Schulz und Husemann<sup>25)</sup> im Molekül der Baumwollcellulose aufgefundenen „Lockerstellen“.

<sup>18)</sup> K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, a. a. O.

<sup>19)</sup> A. Frey-Wyssling, *Naturw.* 28, 385 (1940).

<sup>20)</sup> M. Staudinger, *J. prakt. Chem* [2] 160, 203 (1942).

<sup>21)</sup> Vgl. z. B. W. Wergin, *Kolloid-Z.* 98, 131 (1942).

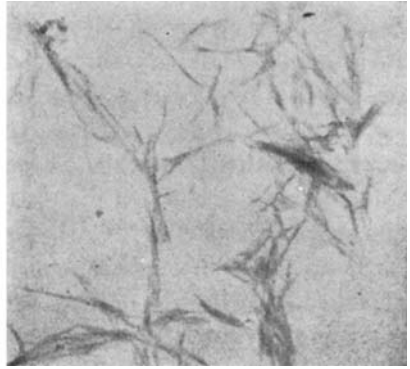
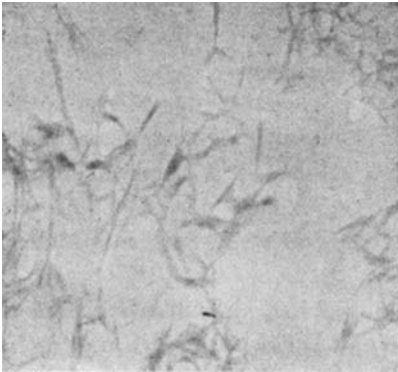
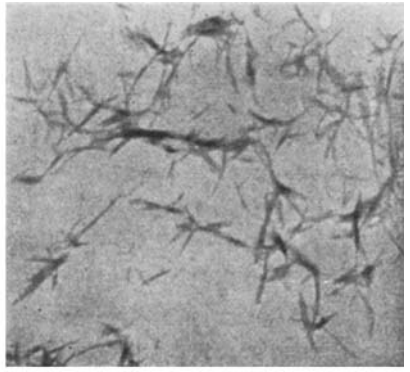
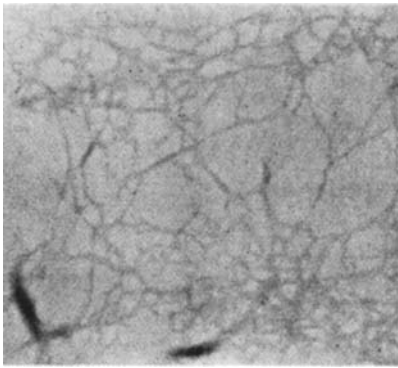
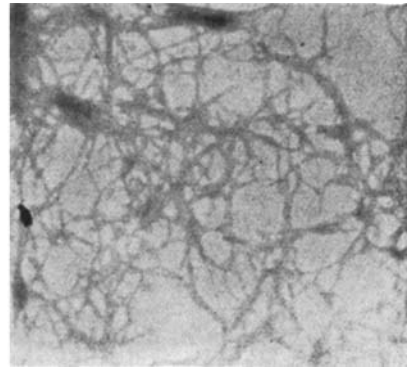
<sup>22)</sup> Z. B. M. Lüdtkke, *Cellulosechemie* 13, 169 (1932); K. Hess, *Naturwiss.* 22, 469 (1934).

<sup>23)</sup> H. Mark u. K. H. Meyer, *Z. physik. Chem. (B)* 2, 115 (1929); O. Kratky *Kolloid-Z.* 70, 14 (1935).

<sup>24)</sup> K. Hess, H. Kiessig u. J. Gundermann, a. a. O.

<sup>25)</sup> G. V. Schulz u. E. Husemann, *Z. physik. Chem. (B)* 52, 23 (1942).

## Elektronenoptische Vergrößerung 15 200-fach

Abb. 7. Ramie. 97 Tage  $\text{KHSO}_4$ . DP=90Abb. 8. Ramie. 97 Tage  $\text{KHSO}_4$ . DP=90Abb. 9. *Arundo donax*. 5 Tage HCl  
DP = 150Abb. 10. *Arundo donax*. 5 Tage HCl  
DP = 150Abb. 11. Buchenholzcellulose  
3 Tage HCl. DP = 160Abb. 12. Buchenholzcellulose  
3 Tage HCl. DP = 160

Elektronenoptische Vergrößerung 15 200-fach

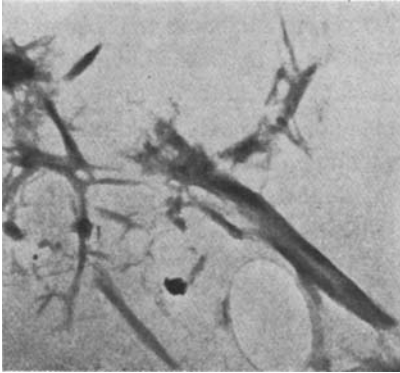


Abb. 13. Seide. 6 Stunden HCl

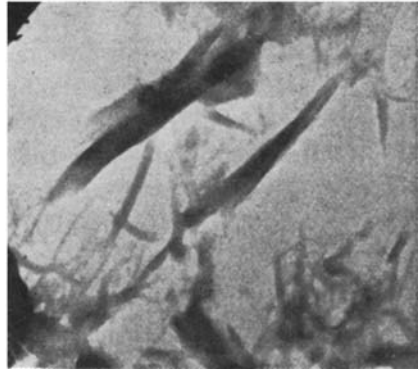


Abb. 14. Seide. 6 Stunden HCl

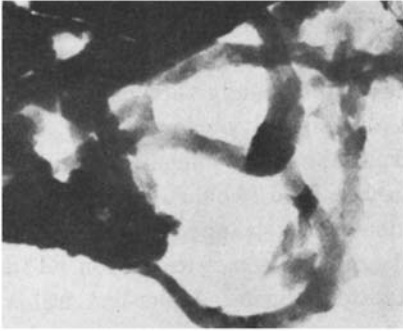


Abb. 15. Wolle. 17 Stunden HCl

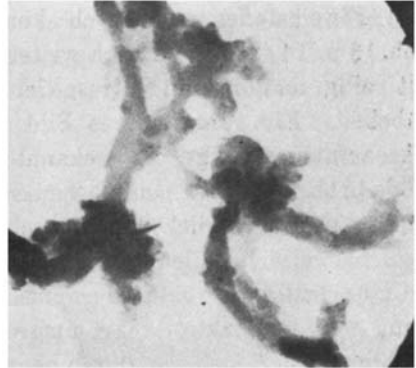


Abb. 16. Wolle. 17 Stunden HCl

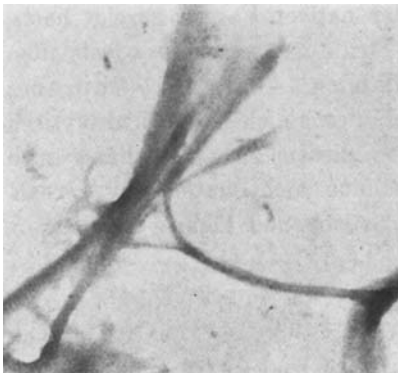


Abb. 17. Lanusa. 2 Stunden HCl.  
DP = 57

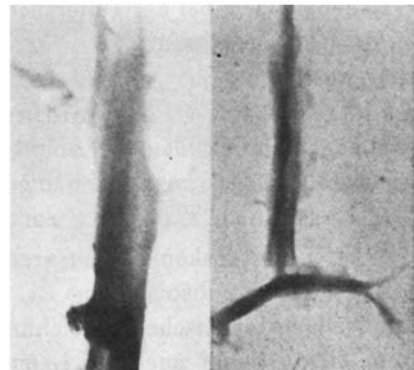


Abb. 18. Lanusa. 2 Stunden HCl.  
DP = 57



Die Fasern von *Arundo donax*- und Holzcellulose (Abb. 9—12, S. 22), spalten ganz ähnlich auf wie Baumwolle und Ramie. Es fällt auf, daß die Fibrillen bei *Arundo donax* im allgemeinen besonders kurz sind, während die Fibrillen der Holzcellulose ein sehr kontrastarmes Netzwerk bilden. Diese Feststellung ist leicht verständlich, da ja durch den Anschluß eine erhebliche Substanzmenge, die zur Festigkeit der Fasern beitrug, entfernt wird. Die Untersuchung der Holzcellulose wurde bisher ohne Rücksicht auf die verschiedenen Zellarten des Holzes — Hartfasern, Parenchym, Markstrahlen und Gefäße — durchgeführt. Eine genauere Prüfung sowie eine vergleichende Behandlung der verschiedenen technischen Zellstoffe ist vorgesehen.

Während die Cellulosefasern in ihrer Struktur im wesentlichen übereinstimmen, sind bei den Eiweißfasern Seide und Wolle erhebliche Unterschiede feststellbar. Die Seide ähnelt in vieler Hinsicht der Baumwolle. Sie zerfällt nach kurzer Säurebehandlung in feine Fibrillen, die wie bei allen Eiweißstoffen wesentlich kontrastreicher sind als Cellulosefasern (Abb. 13 u. 14, S. 23). Durch weitergehenden Abbau wird der Zusammenhalt völlig zerstört und es resultieren viele kleine, häufig verbogene kurze Stäbchen. Ein ganz anderes Bild bietet die hydrolysierte Wolle. Die Mikroaufnahme zeigt die bekannte Aufspaltung in Spindeln ähnlicher Größe (Abb. 2, S. 20). Im übermikroskopischen Bild (Abb. 15 u. 16, S. 23) fallen die relativ dicken, durchscheinenden Faserstränge auf, die eine möglicherweise lamellenartige Struktur erkennen lassen, wie sie von Elöd und Mitarbeitern<sup>26)</sup> röntgenographisch festgestellt wurde. Außerdem treten häufig sehr kompakte, scharf umgrenzte Faserteile auf. Einzelheiten der Struktur werden sich erst durch genauere Untersuchungen feststellen lassen.

#### b) Regenerierte und synthetische Fasern

Nachdem sich bei der Untersuchung der nativen Fasern gezeigt hatte, daß sich übermikroskopisch erhebliche Strukturunterschiede feststellen lassen, wurden zum Vergleich einige Zellwollen — Lanusa, Cuprama und Vistra — sowie Polyamidfasern in der gleichen Art hydrolytisch abgebaut. Die Caseinfaser Lanital, die in diesem Zusammenhang auch interessieren würde, kann nach dieser Methode nicht untersucht werden, da die Fasern nicht aufspalten sondern plastisch und klebrig werden.

Während mikroskopisch kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Ramie und Zellwollen zu beobachten ist, zeigen die übermikroskopischen Aufnahmen charakteristische Abweichungen (Abb. 17—20, S. 23 u. 25). Nach kurzem Abbau findet auch bei Lanusa, Cuprama und Vistra eine Spaltung

<sup>26)</sup> E. Elöd, Kolloid-Z. 96, 284 (1941).

Elektronenoptische Vergrößerung 15200-fach

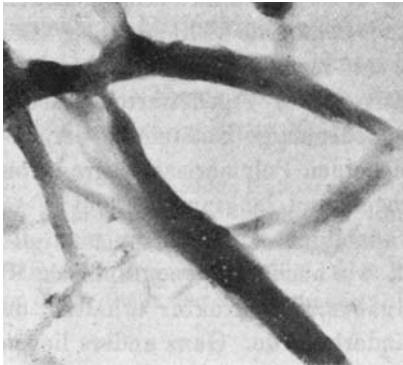


Abb. 19. Cuprama. 3 Stunden HCl  
DP = 60



Abb. 20. Cuprama. 3 Stunden HCl  
DP = 60

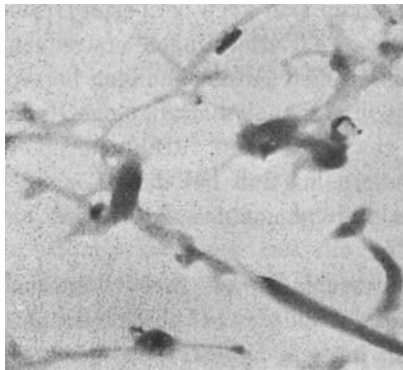


Abb. 21. Vistra. 2 Stunden HCl. DP = 60



Abb. 22. Vistra. 2 Stunden HCl. DP = 60

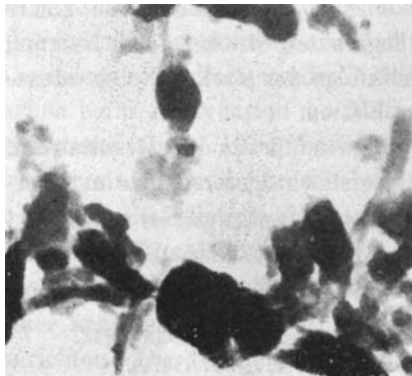


Abb. 23. Polyamidfaser. 29 Stunden HCl

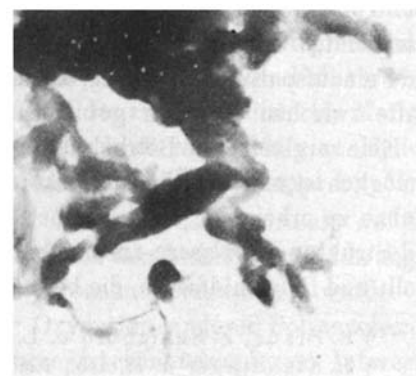


Abb. 24. Polyamidfaser. 29 Stunden HCl

in Fibrillen statt, die sich jedoch deutlich von denen der nativen Fasern unterscheiden. Sie sind dicker und spalten nicht in dünne Faserstückchen auf, sondern gehen am Rand meist in eine homogene Schicht über. Bei längerem Abbau zerfallen sie völlig und es resultiert eine strukturlose Masse<sup>27)</sup>. Die Unterschiede zwischen nativen und regenerierten Fasern lassen sich verstehen, wenn man ihre verschiedenartige Entstehung berücksichtigt. Die native Baumwollcellulose, die einen Polymerisationsgrad von etwa 3000 besitzt, wird vermutlich heterogen und langsam gebildet<sup>28)</sup>, so daß sich ein hoher Grad von Ordnung ausbilden kann. Baut man die langen Moleküle hydrolytisch ab, so bleibt, wie auch röntgenographische<sup>29)</sup> und mikroskopische<sup>30)</sup> Untersuchungen ergaben, die Struktur erhalten, da die Lagerung der Grundmoleküle nicht geändert wurde. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Kunstseiden und Zellwollen. Hier werden die relativ kurzen Moleküle vom Polymerisationsgrad 3—500 schnell aus einer Lösung ausgefällt und können nur in viel geringerem Maße ausgerichtet werden. Infolge der kürzeren Moleküllänge kann sich auch bei bester Orientierung der Ordnungszustand nur über geringere Entfernungen erstrecken. M. Staudinger<sup>30)</sup> wies auf Grund mikroskopischer Untersuchungen bereits darauf hin, daß „es nicht einerlei ist, ob man eine polymerhomologe Reihe von Fasern durch Abbau oder Aufbau gewinnt“. Die Strukturlosigkeit stärker abgebauter Zellwollen beweist außerdem, daß bei dem Lösungsvorgang die Aufteilung nicht bei Micellen halt gemacht hat, sondern bis zu Molekülen fortgeschritten ist.

Die Polyamidfasern, die zum Unterschied von Zellwollen und Kunstseiden nicht aus der Lösung gefällt, sondern in geschmolzenem Zustand versponnen werden, zerfallen nach kurzem hydrolytischem Abbau sehr leicht in Fibrillen, wie Abb. 4, S. 20 zeigt. Bei übermikroskopischer Betrachtung ähneln sie auffallend der Wolle (vgl. Abb. 23 und 24, S. 25, mit Abb. 15 und 16, S. 23). Auch hier sind charakteristisch die bizarr aussehenden Gebilde aus dickeren, scharf begrenzten Stücken. Die Neigung zur Feinaufspaltung ist gering, vermutlich infolge der starken Nebervalenzkräfte zwischen den sehr gut orientierten Ketten.

Eine vergleichende Betrachtung der Aufnahmen führt zu dem Resultat, daß es möglich ist, mit dem Übermikroskop charakteristische Unterschiede im Faserfeinbau zu erkennen. Zwar ist noch nicht bekannt, inwieweit Gebrauchswert und Struktur der Fasern zusammenhängen, aber es ist doch auffallend, daß Wolle und Polyamidfasern, die besonders gute textile Eigenschaften besitzen,

<sup>27)</sup> E. Franz, E. Schiebold u. L. Wallner, Beihefte zur Chemie 1942.

<sup>28)</sup> H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 474, 267 (1929).

<sup>29)</sup> E. Plötze u. H. Person, a. a. O.

<sup>30)</sup> M. Staudinger, J. prakt. Chem. [2] 160, 206 (1942).

sich sehr ähnlich sind, während zwischen den nativen und umgefällten Cellulosefasern erhebliche Unterschiede bestehen. Vielleicht bietet eine eingehende übermikroskopische Untersuchung von verschiedenen hergestellten Kunstfasern unter Heranziehung der übrigen Prüfungsmethoden eine Möglichkeit, die Frage nach dem unterschiedlichen Gebrauchswert von Natur- und Kunstfasern einer Klärung näher zu bringen.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit einem in der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br. aufgestellten Übermikroskop der Siemens & Halske A.-G. durchgeführt. Den Herren Dr. B. von Borries, Dr. E. Ruska und Dr. H. O. Müller danken wir auch an dieser Stelle für ihre vielfache Hilfeleistung bei unserer Einarbeitung bestens.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock

## Die Oxydation der Cellulose mit Stickstoffdioxyd

### 2. Mitteilung über Oxydationen mit $\text{NO}_2$

Von Kurt Maurer und Georg Reiff

(Eingegangen am 17. Mai 1943)

Es ist bekannt, daß Salpetersäure einfache Zucker vornehmlich endständig oxydiert und die sekundären Alkoholgruppen nicht angreift. Es konnte von uns gezeigt werden, daß  $\text{NO}_2$  die gleichen Eigenschaften hat; so läßt sich z. B. Galaktose mit gasförmigem  $\text{NO}_2$  (bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) in guter Ausbeute zu Schleimsäure oxydieren. Da die Anwendung des Stickstoffdioxyds das Arbeiten unter Wasserausschluß ermöglicht, gelingt es mit diesem Reagens auch Kohlenhydrate mit glucosidischer Bindung endständig zu oxydieren, wobei die glucosidisch geschützte Gruppe unverändert bleibt. Wir konnten bereits zeigen<sup>1)</sup>, daß einfache Glucoside zu den entsprechenden Uronsäuren oxydiert werden. Am schönsten ließ sich dieser Fall verwirklichen bei der Oxydation des Methyl-galaktosides zu krystallisierter Methyl-galakturonsäure. Unter völligem Wasserausschluß wird also eine Hydrolyse vermieden und nur die primäre endständige Alkoholgruppe oxydiert.

In der vorliegenden Arbeit haben wir dieses Oxydationsprinzip auf ein Polysaccharid, die Cellulose angewendet. Nach den bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, daß diese in eine Polyuronsäure verwandelt würde. In einer späteren Arbeit werden wir über Oxydation anderer Polysaccharide berichten. Die Gruppe der Polyuronsäuren ist von besonderem Interesse,

<sup>1)</sup> K. Maurer u. G. Drefahl, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1489 (1942).