

ich keineswegs sagen, daß es den einzelnen Analytikern an Geschick oder Erfahrung gefehlt hätte. Sie pflegten nur einzelne Elemente oder Elementgruppen zu bevorzugen und andere zu vernachlässigen. So hat es viele nachträgliche Überraschungen gegeben, man hat z. B. des öfteren Jahrzehnte nach den ersten Analysen Elemente — z. T. in erheblicher Konzentration — in Mineralien gefunden, in denen man sie nicht vermutete. Da nun, sowohl in der Forschung wie in der Technik, gerade die kleinen Beimengungen immer größere Bedeutung erlangen¹¹⁾, müssen sie auch in der Mineralanalyse eine größere und vor allem gleichmäßigere Berücksichtigung erfahren. Man wird die Mineralanalyse in Zukunft aus der subjektiven und zufälligen Bewertung des Einzelminerals herausnehmen und sie einer Normierung unterziehen müssen.

Für diese Normierung erscheint mir der oben definierte Begriff der Vorkommenswahrscheinlichkeit der Elemente brauchbar. Dieser Begriff wurde aus der Allgegenwart und aus den Allgegenwartskonzentrationen der Elemente abgeleitet. Er fordert, daß bei der Ausarbeitung der Analyse des Einzelminerals die Zusammensetzung aller Mineralien berücksichtigt wird. Da nun das einzelne Mineral mit

¹¹⁾ Vgl. I. Noddack u. W. Noddack, „Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdkruste“, diese Ztschr. 49, 1 [1936].

seinen Haupt- und Nebenbestandteilen sich, so wie es ist, nur in der gegebenen Gesamtheit der Mineralien bilden konnte, ist diese Forderung eine Notwendigkeit.

Man wird nicht bei jeder Mineralanalyse auf alle Elemente prüfen können, aber man wird wenigstens nach den Elementen suchen müssen, deren Vorkommenswahrscheinlichkeit eine gewisse Größe übersteigt.

Es läßt sich schon jetzt voraussehen, daß eine ähnliche Normierung der chemischen Analyse, wie ich sie hier für den Fall der Mineralanalyse geschildert habe, auch einmal für alle anderen chemischen Analysen kommen muß. Bisher fehlt uns allerdings noch die Basis, auf der man eine Vorkommenswahrscheinlichkeit für beliebige Elemente in beliebigen Substanzen aufbauen könnte.

Bei der Ableitung des Begriffes der Allgegenwart der Elemente in den Mineralien taucht noch eine ganze Reihe von Fragen auf, die sich vor allem auf die Ursache für die Allgegenwart der Elemente in den Mineralien beziehen und auf die Folgerungen, die man hieraus für die Herstellung und Untersuchung sogenannter „reiner“ Substanzen ziehen muß. Auf diese Fragen kann im Rahmen des vorliegenden Vortrages nicht eingegangen werden. Sie sollen später an anderer Stelle besprochen werden. [A. 121.]

Problematisches bei den hochpolymeren organischen Naturstoffen.

Von Prof. Dr. KURT HESS.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Organische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V.D.Ch. in München am 10. Juli 1936.

(Eingeg. 10. Juli 1936.)

Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe erscheint in bezug auf die Verknüpfung der charakteristischen Gruppen sichergestellt. Polypeptidbindung in den Eiweißstoffen, Methyl-Buten-Gruppen im Kautschuk, Glucosid-Verknüpfung bei den Polysacchariden stehen als unumstößliche Tatsachen vor uns. Es gilt, diese in großen Zügen festliegenden Konstitutionen in Einzelheiten zu vertiefen. Zu diesen Einzelheiten gehören die Fragen über die Zahl der in den Molekülen vereinigten Gruppen und über die Endgruppen der Moleküle, die vorhanden sein müssen, wenn die Gruppen — wie man annimmt — in Form von Ketten vorliegen.

Im Laufe der neuzeitlichen Bearbeitung des Gebietes sind für die Behandlung dieser Fragen drei Wege beschritten worden: 1. Molekulargewichtsbestimmungen in den Lösungen, 2. Analyse der besonderen mechanischen Eigenschaften der Lösungen, 3. die direkte Endgruppenbestimmung. Wenn auch jeder dieser drei Wege in der Beurteilung für das Problem im Laufe der verschiedenen Entwicklungsstadien Schwankungen ausgesetzt war, so kann heute kein Zweifel darüber bestehen, daß endgültige Entscheidungen nur bei gleichmäßiger Berücksichtigung aller drei Wege zu erwarten sind, da jeder Weg der Ergänzung durch den anderen bedarf und andere Möglichkeiten für eine weiter gehende Erkenntnis entfallen — es sei denn, durch übersichtliche Synthesen.

Hinzu kommt, daß die meisten natürlichen Hochpolymeren die Produkte natürlicher Wachstumsvorgänge darstellen, die infolge der Periodizität des Wachstums physikalisch und chemisch inhomogen sind, so daß bei der Beurteilung irgendwelcher Eigenschaften und ihrer Änderungen durch künstliche Einwirkung auf diesen Charakter der Stoffe besondere Rücksicht zu nehmen ist. Dies gilt namentlich dann, wenn auf dem Wege der Loslösung einer Substanz aus dem Verbande der natürlichen Verwebung zwecks Überführung in eine dem präparativen Chemiker gefällige Form mit eingreifendem Bindungswechsel ge-

rechnet werden muß. Demzufolge reiht sich als ergänzende Aufgabe die Untersuchung der grob- und feilmorphologischen Verhältnisse der untersuchten Gebilde an, die allein vor weitgehenden Irrtümern bei chemischen Schlußfolgerungen schützen kann.

Nur mit sehr verschiedenartigen Methoden ist es möglich, in diesen schwierigen Fragen Klarheit zu bekommen. M. Ulmann bearbeitet in unserer Dahlemer Arbeitsgemeinschaft das Problem der Molekulargewichtsbestimmung der Hochpolymeren in Lösungen; aus seinen osmometrischen Untersuchungen an hochpolymeren Stoffen im Vergleich zu einfachen Stoffen geht hervor, daß man mit geeigneten Methoden heute in der Lage ist, Molekülgröße und Wandelbarkeit der Hochpolymeren in Lösungen auf direktem Wege zu ermitteln¹⁾. W. Philippoff wird über den Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel auf die mechanischen Eigenschaften von Lösungen der Hochpolymeren berichten, die bezwecken, den Mechanismus der auffallenden Zähigkeitserhöhung durch diese Stoffe zu erfassen²⁾. Eine Untersuchung mit W. Wergin bezieht sich auf die Zellwandbildung in jungen Baumwollhaaren, durch die neben neuen Beobachtungen über die stoffliche Veränderung der Zellwand im Laufe ihrer Ontogenese neue Gesichtspunkte für die in Frage stehende stoffliche und physikalische Differenzierung der pflanzlichen Zellhaut bekannt geworden sind³⁾. Im folgenden sei kurz über eine Untersuchung mit F. Neumann berichtet, die sich auf die Frage der Endgruppe bei Cellulosepräparaten bezieht.

W. N. Haworth hat 1931 einen beachtenswerten Weg angegeben, um die Molekülgröße von Polysacchariden durch Endgruppenbestimmung festzulegen⁴⁾. Nimmt man das

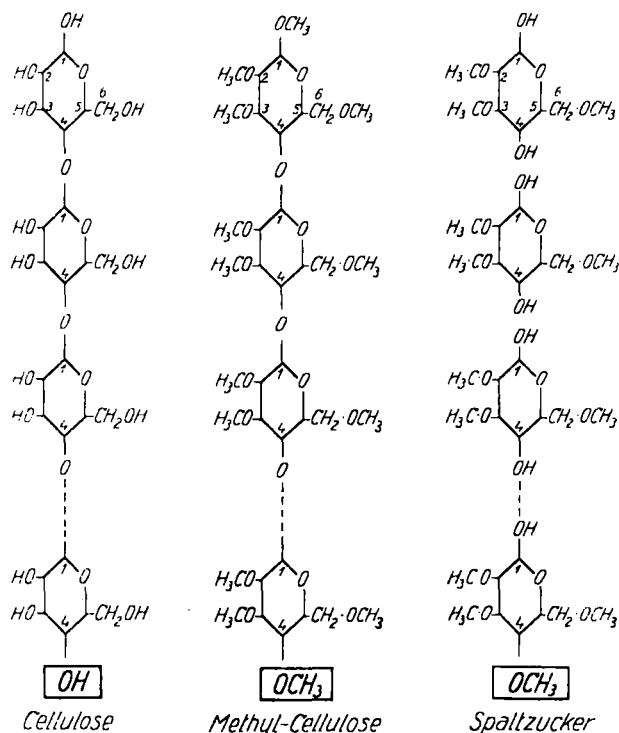
¹⁾ Der Vortrag erscheint später.

²⁾ S. diese Ztschr. 49, 855 [1936].

³⁾ S. den folgenden Aufsatz auf S. 843.

⁴⁾ W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc., London 1932, 2270; W. N. Haworth, Zusammenfassender Vortrag vor der Deutschen chem. Ges., Ber. dtsh. chem. Ges. 65, A 60 [1932].

von Meyer und Mark zuerst aufgestellte und heute vielfach anerkannte Kettenmodell der Cellulose und die entsprechenden Kettenformeln für Stärke, Xylan, Mannan usw. als gegeben an, dann ergibt sich eine Möglichkeit zur Bestimmung der Kettenlänge, d. h. also der Größe des chemischen Moleküls derartiger Stoffe, in der quantitativen Ermittlung der endständigen Zuckergruppe, die sich z. B. bei Cellulose gemäß nachfolgenden Formeln konstitutionschemisch von den übrigen Kettengliedern unterscheidet. Bei der Spaltung der Methylcellulose erscheint die Endgruppe als 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose neben 2.3.6-Trimethyl-glucose, die sich aus den übrigen Kettengliedern bildet.



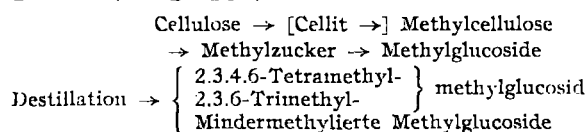
Haworth (vgl. auch die schematische Wiedergabe des Arbeitsganges) hat die Molekülgröße der Cellulose durch Spaltung eines Präparates von Methylcellulose zu ermitteln versucht, das durch Methylierung einer acetone-löslichen Acetylcellulose erhalten wird.

Der Hauptgrund für die Heranziehung einer Acetylcellulose als Ausgangsmaterial wird in der leichteren Methylierbarkeit des Esters gesehen. Der Ester wird in der Weise hergestellt, daß zunächst wie üblich mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure acetyliert und anschließend durch Zusatz von Wasser zum Acetylierungsgemisch zum acetone-löslichen Präparat verseift wird. Das Acetat wird in Aceton mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von 30%igem Alkali bei 55° methyliert.

Das bei der Hydrolyse der Methylcellulose anfallende Gemisch methylierter Zucker wird nach Glucosidifizierung durch fraktionierte Lösung und fraktionierte Destillation in 2.3.4.6-Tetramethyl-methylglucosid (Vorlauf), 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid (nachfolgende Fraktion) und mindermethylierte Methylglucoside (Kolbenrückstand) getrennt und die Fraktionen durch Brechung und Methoxylgehalt charakterisiert.

Es ist bekannt, daß das Ergebnis dieser Untersuchung: mindestens 1 Mol Tetramethylmethylglucosid aus 200 Mol Trimethylmethylglucosid vielen weiteren Untersuchungen über Cellulose und andere Polysaccharide zugrunde gelegt worden ist.

Arbeitsgang für die Abtrennung der 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose (Endgruppe) aus Methylcellulose nach Haworth.



Die Haworthsche Arbeitsweise enthält nach unseren Untersuchungen zunächst drei⁵⁾ grundsätzliche Fehlerquellen:

1. Bei der Bildung der Acetylcellulose, zumal bei der von Haworth durchgeführten nachträglichen Verseifung der Acetylgruppen ist eine teilweise hydrolytische bzw. acetolytische Spaltung der Cellulose nicht auszuschließen, die zu reduzierenden Zuckern (Oligosaccharide) führt, die bei der Methylierung und Spaltung ebenfalls 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose liefern. Die Hydrolysen- bzw. Acetolysenprodukte sind infolge Einbau in die Micelle der Acetylcellulose bzw. infolge Adsorption schwer zu entfernen, auf jeden Fall nicht — wie wir nachgewiesen haben — durch die Maßnahmen, die dafür von Haworth angegeben worden sind (einmalige Umfällung aus Aceton mit Wasser).

2. Eine exakte Trennung durch Abdestillieren des Pentaäthers aus dem Tetraäther ist nach eingehenden Untersuchungen von E. Garthe und neuerdings von F. Neumann durch die von Haworth angegebene Arbeitsweise nicht möglich. Unter den angegebenen Verhältnissen enthält der Vorlauf stets Anteile von 2.3.6-Trimethylmethylglucosid und die mittlere Fraktion stets Anteile von Pentaäther neben unvermeidlichen mindermethylierten Zuckern. Eine starke Anreicherung an Pentaäther ist nur durch oftmalige Wiederholung der Fraktionierung möglich, wie es ja auf Grund der Siedepunkte der verschiedenen Äther kaum anders erwartet werden kann. Durch Gegenwart der mindermethylierten Zucker wird der dritte Fehler des Haworthschen Verfahrens bedingt.

3. Bei den Methylzuckern nimmt der Brechungsindex mit der Zahl der Methylgruppen ab. Man kann daher aus dem Brechungsindex der gewonnenen Fraktionen nur dann den Gehalt einer Komponente ermitteln, wenn das Gemisch aus höchstens zwei Komponenten besteht und die Brechungsindices der beiden reinen Komponenten bekannt sind. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß gegebenenfalls die Gegenwart von geringen Mengen an Fremdbestandteilen die Brechungsverhältnisse von Gemischen aus zwei Komponenten völlig unübersichtlich gestalten kann⁶⁾.

Alle diese Gründe führen zu der Folgerung, daß die von Haworth angegebenen Werte für die Endgruppe bzw. über die Molekülgröße der Cellulose nicht exakt sind. Die Versuche verlieren im besonderen dadurch an Wert, daß nicht ausgeschlossen worden ist, daß die ermittelte Endgruppe erst infolge der acetolytischen Eingriffe vor der Methylierung gebildet worden ist.

Will man sich über die Frage der Endgruppen Klarheit verschaffen, so muß man dementsprechend a) von einem geeigneten Cellulose- bzw. Faserpräparat ausgehen, b) ein Trennungsverfahren benutzen, das die quantitativen Mängel des Haworthschen Verfahrens nicht aufweist.

Bei der von F. Neumann durchgeführten Untersuchung hat sich ergeben, daß selbst technisch gebleichte Fasern, wie sie oft als Ausgangsmaterial bei wissenschaftlichen Celluloseuntersuchungen verwendet werden, für den vorliegenden Fall ungeeignet sind, da bei der Bleiche geringe Anteile von Hydrolysenprodukten entstehen, die auch bei sorgfältiger Wäsche nicht entfernt werden, und die das Ergebnis verfälschen. Als Ausgangsmaterial verwenden wir rohes Baumwollkardenband (beste Qualität der Vogtländischen Baumwollspinnerei, Hof im Vogtland, und Wanamakers Cleveland von der Mustersaatfarm St. Matthews, S. C., U. S. A.), das mit Benzol im Soxhlet entfettet, und nach dem Zerschneiden in etwa 1 mm kleine Stücke zur Offenlegung des Zellinneren zunächst mit 5%iger Natronlauge bei Raumtemperatur, dann mit 2%iger Natronlauge bei 90° (stets unter Ausschluss von Luft)

⁵⁾ Über eine weitere Fehlerquelle, auf die wir erst kürzlich gestoßen sind, wird später berichtet.

⁶⁾ Man vgl. dazu T. Tomonari, C. Trogus u. K. Heß, diese Ztschr. 45, 99, 126 [1932]; T. Tomonari, Z. physik. Chem. Abt. B. 82, 202 [1936].

von Verunreinigungen (einschließlich der Bestandteile des Zellinnern) befreit wurde.

Die Methylierung erfolgt mit Dimethylsulfat in 45%iger Natronlauge bei 60° in einem Arbeitsgang (Methoxylgehalt +2—+3 % statt 45,6 %). Nach der Spaltung der Methylcellulose in üblicher Weise etwa durch +1%ige Salzsäure und Glucosidifizierung mit methylalkoholischer Salzsäure erfolgt die Trennung der Methylzucker. Durch Destillation werden Tri- und Tetramethyl-methylglucosid von der Hauptmenge der mindermethylierten höhersiedenden Anteile, die im Kolben verbleiben, abgetrennt. Wir entfernen dann aus dem Gemisch von Penta- und Tetra-methylzucker die Hauptmenge der 2.3.6-Trimethyl-glucose durch Verseifen des Gemisches (Abspaltung der Glucosidgruppe) und Kristallisation sowie Umkristallisieren des Trimethylzuckers. Die gesammelten Mutterlaugen werden wieder glucosidifiziert und das Tetramethylmethylglucosid in folgender Weise quantitativ abgetrennt. Mit einem Gemisch von Phosphoroxchlorid und Pyridin, das den Pentaäther unangegriffen läßt, werden die OH-Gruppen enthaltenden Zucker phosphoryliert und die Phosphorsäureester in die in Äther völlig unlöslichen Bariumsalze übergeführt. Der Ätherextrakt der Salze enthält nur Pentamethylglucose, die nach dem Abtreiben des Äthers durch Methoxylzahl, Drehwert usw. gegebenenfalls nach Destillation über Natrium identifiziert und quantitativ bestimmt werden kann. Dieses Verfahren ist durch die Untersuchung künstlicher Mischungen auf seine Genauigkeit geprüft worden.

Tabelle 1. Bestimmung der Kettenlänge der Cellulose nach der Endgruppenmethode.

Versuchs-Nr.	Ausgangsmaterial für die Methylierung	2.3.4.6-Tetramethylglucose im Hydrolysenprodukt in %	Kettenlänge in Glucose-Einheiten
1	Cellit (<i>Haworth</i> u. Mitarb.)	0,60	160
2	Cellit (nach <i>Haworth</i> -Vorschrift von <i>Heß</i> u. Mitarb.)	1,23	80
3	Cellit (besonders gereinigt von <i>Heß</i> u. Mitarb.)	0,70	140
4	Ramie (techn. gebleicht)	0,28	360
5	Baumwolle (schonend gereinigt); 200 cm ³ Dimethylsulfat/20 g Baumwolle	0	∞
6	Baumwolle (schonend gereinigt); 400 cm ³ Dimethylsulfat/20 g Baumwolle	0	∞

In Tab. 1 ist das Ergebnis der Untersuchung zusammengestellt. Versuch Nr. 1 ist der von *Haworth* angegebene Versuch. Versuche Nr. 2 und 3 sind das Ergebnis der Nachprüfung der *Haworth*schen Angaben an Cellit, wobei aber die Anteile an 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose mitberücksichtigt sind, die bei der Abtrennung durch Destillation bei der Hauptmenge der Spaltzucker verbleiben. Versuch Nr. 4 entspricht unseren Ergebnissen an technisch gebleichter Ramie, wobei die Ramie unmittelbar mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert worden ist. Versuche Nr. 5 und 6 sind die Versuche mit sorgfältigst gereinigter Rohbaumwolle, wobei in Versuch Nr. 5 200 cm³ Dimethylsulfat je 20 g und in Versuch Nr. 6 400 cm³ Dimethylsulfat je 20 g verwendet wurden, um gegebenenfalls festzustellen, ob bei der Methylierung durch ungünstige Konzentrationsverhältnisse am Reaktionsort eine partielle Hydrolyse erfolgt.

Nach diesen Ergebnissen ist festzustellen, daß die natürliche Baumwolle bei zweckentsprechender Anwendung der Endgruppenbestimmung eine Endgruppe überhaupt nicht erkennen läßt und daß die von *Haworth* mitgeteilten Ergebnisse auf eine unzuverlässige Wahl des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden müssen.

Es erhebt sich die Frage, ob nun die Cellulose auch tatsächlich keine Endgruppe im Sinne der Kettenhypothese besitzt. Mit Hilfe einer von *F. Neumann* entwickelten Mikrotechnik zur Erfassung kleinster Mengen Pentaäther gelingt es, in künstlichen Mischungen noch 10 mg des Pentaäthers praktisch vollständig wiederzufinden. Da selbst bei Verwendung von 250 g Baumwolle (die Methylierung erfolgt in einer Ausbeute von 95—96% d. Th.) kein Pentaäther gefunden wird, so ergibt sich als nächstliegende Folgerung, daß im Cellulosemolekül tatsächlich keine Endgruppe vorhanden ist. Es muß dementsprechend mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß in der Cellulose keine offene Kette sondern ein z. B. vielgliedriges Ringgebilde vorliegt.

Durch die exakte Ausarbeitung der Endgruppenbestimmung bei der Cellulose (bei den übrigen Polysacchariden bedarf die Frage ebenfalls der Überprüfung) ist man jetzt in die Lage versetzt, auch die Um- und Abwandlungsprodukte dieses Polysaccharides sehr genau auf Endgruppen zu untersuchen, die bei einer großen Zahl von Einwirkungen, z. B. Hitzedepolymerisation, Faserreinigung, Lichteinfluß usw., entstehen. Es ist zu erwarten, daß derartige Versuche in der Frage nach der Ringstruktur der Cellulose weiterführen. [A. 116.]

Über das Wachstum pflanzlicher Zellwände.

Von Dr. WILHELM WERGIN.

(Eingeg. 10. Juli 1936.)

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. K. Heß, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Organische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 10. Juli 1936.

Für die Erforschung der pflanzlichen Zellwand und im besonderen der Cellulose stehen zwei Wege offen: Man kann alte, ausgewachsene Wände analysieren oder das Werden der Zellwand in situ verfolgen. Der zweite Weg stellt eine unbedingt notwendige Ergänzung des ersten dar. Er erscheint heute trotz mancher Schwierigkeiten gangbar und ist von uns beschritten worden. Die vorliegende Untersuchung über das Wachstum pflanzlicher Zellwände zerfällt in zwei Teile. Im ersten Teil wird das Wachstum junger Zellwände röntgenographisch verfolgt, im zweiten Teil wird auf Änderungen der Zellwand in Beziehung zu Vorgängen im Zellplasma eingegangen.

Über die Zeit der Bildung und den Bildungsort der Cellulose ist bisher wenig Sicheres bekannt. Man weiß nicht, ob diese Gerüstsubstanz im Protoplasma gebildet und als fertiges Substrat an die schon gebildete Wand angelagert wird, oder ob Vorstufen der Cellulose an den endgültigen Bestimmungsort gebracht und erst dort zu der

gittermäßig geordneten Cellulose umgebaut werden. Die gebräuchlichen botanischen Diagnostizierungsmethoden sind nicht eindeutig und differenzierend genug. Es müssen exaktere Methoden herangezogen werden. Liegen in den Objekten kristalline Anteile vor, so vermittelt das Röntgendiagramm weitergehende Aufschlüsse. Cellulose kommt bekanntlich in kristalliner Form in der Zellwand vor und liefert ein sehr charakteristisches Interferenzbild. Es ist daher mit Hilfe der Röntgenmethode möglich, den Zeitpunkt zu bestimmen, an dem die Cellulose erstmals im Laufe der Ontogenese einer Zellwand auftritt. Daneben können etwa vorhandene andere kristalline Bestandteile erkannt werden, während amorphe Stoffe der Röntgenanalyse entgehen.

Die bisherigen röntgenographischen Untersuchungen sind kurz folgende: *K. Heß* und *C. Trogus*¹⁾ haben junge Buchentriebe untersucht und nur schwache, unscharfe

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 466, 64 [1928].