

Chemie der Cellulose.

Von

Fritz Wessely.

Vortrag, gehalten am 4. März 1931.

Bis in die ersten Dezennien des 19. Jahrhunderts bestand die Auffassung, daß die Umsetzungen in Pflanzen und Tieren durch andere als die „rohen und gemeinen unorganischen Kräfte“, welche die anorganische Materie beherrschen, bedingt würden. Man nahm das Wirken einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, an und man hielt es für unmöglich, Stoffe, die man aus Lebewesen isoliert hatte, künstlich mit den in der anorganischen Chemie möglichen Methoden darzustellen. Von dieser Lebenskraft sagt Berzelius im Jahre 1827: was sie ist, wie sie entstehe und endige, begreifen wir nicht. Die Annahme einer besonderen *vis vitalis* fiel mit den ersten künstlichen Darstellungsweisen natürlicher Verbindungen durch Wöhler, der im Jahre 1824 die Oxalsäure, im Jahre 1828 den Harnstoff synthetisierte. Seither hat die organische Chemie in mächtigem Aufschwung eine große Anzahl von natürlichen Verbindungen isoliert, deren Eigenschaften, soweit es ihre Methodik und Theorie erlaubte, begreifen gelehrt und diese Stoffe in den meisten Fällen auch künstlich hergestellt. Der Organiker hat zunächst mit dem Studium einfacher Verbindungen begonnen, deren Ergebnisse die Grundlagen für die Erforschung komplizierterer Stoffe abgeben mußten. Durch einen unendlich großen Arbeitsaufwand wurde viel des Geheimnisvollen, das man früher in der organischen Materie vermutete, einer Klärung zugeführt und es hat

sicherlich Optimisten gegeben, die der Meinung waren, daß sich das Leben in nicht zu ferner Zeit in Zahl und Maß werde erfassen lassen. Von einem völligen Verstehen der Lebensvorgänge trennt uns aber auch heute noch eine weite Kluft, deren anderes Ufer wir nicht sehen und deren Überbrückung uns vielleicht nie gelingen wird. An dieser Brücke wird von den Forschern der verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen gebaut, und es ist hier über die Arbeit an einem kleinen Teilstück zu berichten, ein Bericht, der nicht abgeschlossen sein kann, da das zu besprechende Gebiet sich noch in vollem Flusse befindet.

Die Cellulose gehört zur großen Klasse der Kohlenhydrate oder Saccharide, biologisch hochbedeutenden Stoffen, ohne die unser heutiges Leben unvorstellbar wäre. In diese Klasse gehören als Nahrungsstoffe des Organismus der Fruchtzucker, Traubenzucker oder Glukose, Rohrzucker, als Reservestoff die Stärke, alles Verbindungen, die ihre Entstehung der Fähigkeit der grünen Pflanze, die Kohlensäure der Luft zu assimilieren, verdanken. Keiner der genannten Stoffe, ja auch kein anderer organischer Stoff der Erde erreicht aber die Größenordnung des Cellulosevorkommens. Die Cellulose ist als ein Endprodukt der Kohlensäureassimilation der Hauptbestandteil der Zellmembranen der höheren Pflanzen, fungiert also als Gerüststoff, und bildet, vermengt mit anderen Komponenten der Zellwand, bis zu 60% den Holzkörper aller baum- und strauchartigen Gewächse. Nach Schätzungen entsprechen die

in dem gesamten pflanzlichen Vegetationsbestand der Erde vorkommenden Kohlenstoffmengen etwa 1000—1100 Billionen kg Kohlensäure. Annähernd 90% hievon kommen auf Laub und Holz, und unter den Kohlenstoffverbindungen, die letztere aufbauen, überwiegt bei weitem Cellulose. Um einen Vergleich mit einer anderen weitverbreiteten Verbindung zu ermöglichen, möchte ich anführen, daß z.B. die Blutfarbstoffmenge aller Menschen auf der Erde ca. 22 Millionen kg ausmacht. Die weite Verbreitung der Cellulose — man kann nach dem obigen von einem Vorkommen von nahezu astronomischer Größenordnung sprechen — sicherte ihr eine große Bedeutung für den Lebenshaushalt der Menschen. Sie wird in technisch noch nicht vorgeschrittenen Zeiten fast nur in chemisch unveränderter Form verwendet, mit zunehmender Technik wird sie immer weiter veredelt und zu Produkten umgewandelt, die wir heute als selbstverständlich hinnehmen: Papier, Kunstseide, Filme, Sprengstoffe usw. Es kann so nicht wundernehmen, daß sich die wissenschaftliche Forschung schon frühzeitig der Cellulose annahm; ihre Ergebnisse, so unvollkommen sie auch heute noch erscheinen, sind nicht nur für diesen Stoff allein von Bedeutung, sondern ihr Wert steigt noch dadurch, daß auch andere große Probleme — ich nenne hier nur das Eiweiß — aus den Cellulosenuntersuchungen Nutzen zogen.

Das Ziel, das der Organiker — und in dessen Bereich fällt ja zunächst die Cellulose als organischer Körper — beim Studium eines Stoffes erreichen will,

ist die Aufstellung einer Konstitutionsformel, die dem mit der organischen Bildersprache Vertrauten einige der den betreffenden Körpern anhaftenden Eigenschaften erklären kann. Was ist nun eine Konstitutionsformel? Darunter verstehen wir einen Ausdruck für die Bindungsverhältnisse der das Molekül einer Verbindung aufbauenden Atome. Ich muß mich hier etwas aufhalten, da bei der Behandlung der Cellulose einige Begriffe, die bei einfachen organischen Verbindungen eindeutig sind, teils einzuschränken, teils aufzugeben sind. Auch ist — das sei schon hier hervorgehoben — in der Chemie der Cellulose mit der Aufstellung einer organischen Konstitutionsformel bei weitem nicht soviel erreicht, wie bei einfacheren organischen Stoffen.

Ich möchte zunächst an einem einfachen Beispiel, das aber für die Cellulosechemie von Wichtigkeit ist, das Prinzipielle einer derartigen Konstitutionsermittlung ausführen. Die Cellulose liefert unter bestimmten, später genauer zu beschreibenden Bedingungen einen Stoff, den wir Cellobiose nennen und dessen Konstitution wir bestimmen wollen.

Der erste rationelle Schritt bei einer Konstitutionsermittlung ist der Nachweis, daß wir es bei der zu untersuchenden Substanz mit einem chemisch einheitlichen Stoff und nicht mit einem physikalischen Gemisch verschiedener, in sich chemisch einheitlicher Stoffe zu tun haben. Wir bezeichnen dann einen Stoff als chemisch einheitlich, wenn er sich bei gewissen Reinigungsoperationen immer wieder mit den gleichen physikalischen

und chemischen Eigenschaften gewinnen läßt. In der Chemie der einfachen organischen Verbindungen, die sich unzersetzt lösen und unzersetzt verdampfen, haben wir zwei Reinigungsoperationen, die den zu stellenden Bedingungen weitgehend genügen, es sind Destillations- und Kristallisationsprozesse. Wenn wir den bei der Spaltung der Cellulose erhaltenen Rohstoff öfters umkristallisieren, so werden wir nach einer gewissen Zahl von derartigen Operationen endlich zu einem Stoff mit konstanten chemischen und physikalischen Eigenschaften kommen, den wir somit als chemisch einheitlich bezeichnen dürfen. Auch der Nachweis, daß Konstanz der Eigenschaften vorliegt, ist in der Chemie der einfachen organischen Stoffe meist leicht zu erbringen, da wir bei diesen Stoffen im Besitz mehrerer Methoden sind, z. B. Bestimmung des Schmelzpunktes, Siedepunktes usw., die einfach zu handhaben, in eindeutiger Weise die obige Aussage erlauben.

Jetzt erst, also nach Feststellung der chemischen Einheitlichkeit, hat die Konstitutionsbestimmung einzusetzen, deren erster Schritt in der qualitativen und quantitativen Bestimmung der die einheitliche Verbindung aufbauenden Atome besteht. Dies geschieht durch die Elementaranalyse, der wir im Falle der Cellobiose entnehmen, daß in ihr auf 12 Atome C 22 Atome H und 11 Atome O kommen. Dies Resultat ermöglicht uns die Aufstellung einer Bruttoformel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der nächste Schritt ist die Feststellung der Molekelgröße. Die Cellobiose ist bei Zimmertemperatur ein fester kristallisierter Stoff, dessen mögliche Zerteilung unter Erhaltung sämt-

licher Eigenschaften wie bei allen anderen einheitlichen Stoffen nicht ins Unendliche geht, sondern nur bis zu bestimmt großen Teilchen, den Molekülen, an welchen wir aber noch alle chemischen Eigenschaften des unzertheilten Stoffes wiederfinden. Die Frage nach der Molekelgröße können wir nicht durch die Ergebnisse der Elementaranalyse entscheiden, denn auch ein Mol. $C_{24}H_{44}O_{22}$ zeigt die gleiche prozentische Zusammensetzung aus C, H und O wie ein Mol. $C_{12}H_{22}O_{11}$. Durch Methoden, auf die ich hier nicht näher einzugehen habe, können wir aber die Molekulargröße bestimmen und finden, daß die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ der richtige Ausdruck dafür ist. Damit die aus Molekulargewichtsbestimmungsmethoden erhaltenen Werte tatsächlich der zu bestimmenden Mol.-Größe entsprechen, ist es notwendig, den zu untersuchenden Stoff reversibel in eine molekulare Verteilung zu bringen. Letzteres kann durch einen Lösungs- oder Verdampfungsvorgang geschehen; diese Vorgänge müssen aber reversibel sein, daß heißt, man muß aus der Lösung oder dem Dampf den Stoff mit unveränderten Eigenschaften zurückgewinnen können. Denn nur so gewinnt man die Sicherheit, daß durch die erwähnten Prozesse nicht tiefergreifende Veränderungen mit dem zu untersuchenden Stoff vor sich gegangen sind, die zu falschen Werten für das Mol.-Gew. führen müßten. Ferner ist zu beachten, daß Lösungseintritt nicht unter allen Umständen auch die Gewähr für die molekulare Verteilung in sich birgt, sondern es kann die Aufteilung auch bei wesentlich größeren Teilchen als den Mol.

stehen bleiben. Diese größeren Teilchen entstehen z. B. durch Anlagerung mehrerer Moleküle aneinander, man nennt sie dann häufig Mol.-Aggregate. Auch andere Komplikationen können die in der organischen Chemie gebräuchlichen Methoden in gewissen komplizierten Fällen unbrauchbar machen, was vielfach früher in der Cellulosechemie übersehen wurde. Wir werden später finden, daß es im Falle der Cellulose nicht sicher gelingt, eine Lösung reversibler molekularer Verteilung herzustellen, so daß wir das Mol.-Gew. nicht bestimmen können, eine Größe, die der Organiker bei seinem Untersuchungsgang nicht missen kann.

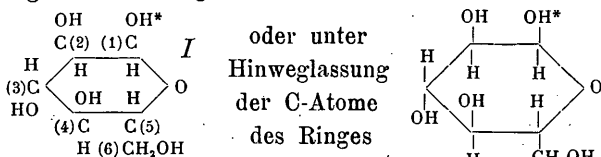
Nachdem für die Cellobiose ein Mol.-Gew., das der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entspricht, festgestellt ist, müssen wir jetzt zur Aufstellung der Konstitutionsformel schreiten, also nach den Bindungsverhältnissen der C-, H- und O-Atome fragen. Hier betreten wir die Domäne des reinen Organikers, dem es durch systematische Auswahl verschiedener Reaktionen möglich ist, im Molekül der zu untersuchenden Verbindung bestimmte Gruppierungen festzulegen. Weiters bedient er sich Abbau- und Aufbaureaktionen, die ihm Rückschlüsse auf den ursprünglichen Stoff erlauben.

Wir wissen, daß durch gewisse Agentien, z. B. verdünnte Säuren, Cellobiose unter Aufnahme eines Moleküls Wasser nach der Gleichung

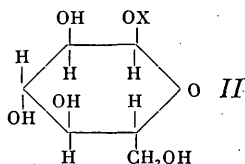
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6 \quad (\text{Gleichung a})$$

in 2 Moleküle Glukose (Traubenzucker) zerfällt. Wir nennen einen derartigen Vorgang Hydrolyse.

Die Glukose hat die wohlbegründete Strukturformel I, an deren Aufstellung die Deutschen E. Fischer, Tollens und die Engländer Irvine und Haworth hervorragenden Anteil genommen haben.

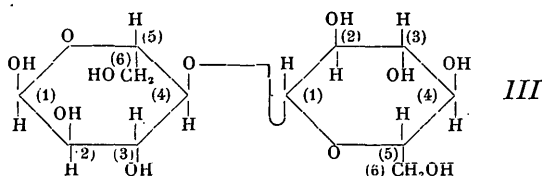


Die Gruppierung OH nennen wir eine Hydroxylgruppe. Die Glukose enthält also 5 Hydroxylgruppen, von welchen aber eine besonderer Art ist, nämlich die mit einem * bezeichnete. Sie tritt mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen des Typus X—OH unter Wasseraustritt zu Stoffen der Formel II zusammen,



die durch verdünnte Säuren, (die Cellobiose in 2 Mol. Glukose spalten), in Glukose und die Verbindung X—OH zerlegt werden. Das eben genannte Hydroxyl nennen wir das glykosidische Hydroxyl, und es ist nach dem Gesagten die Annahme naheliegend, daß in der Cellobiose das glykosidische Hydroxyl des einen Glukoserestes, das an dem C-Atom 1 der Formel I gebunden ist, mit einem der vier anderen Hydroxyle des zweiten Glukoserestes der Cellobiose unter Wasserabspaltung im Sinne der obigen

Gleichung a (Gl. a nun von rechts nach links gelesen) in Reaktion tritt. Die weitere Auswahl zwischen den noch möglichen Formeln ist ziemlich langwierig und erst in den letzten Jahren nach viel Arbeit von den englischen Zuckerchemikern gelöst worden. Die heute geltende Strukturformel der Cellobiose ist folgende Formel III:



Es ist das glykosidische OH der einen Glukose mit der Hydroxylgruppe am C-Atom 4 des zweiten Glukose-restes verknüpft, oder mit anderen Worten: es sind die zwei Glukosereste durch eine 1,4 glykosidische Sauerstoffbrücke verbunden.

Die Moleküle der Cellobiose entsprechen alle dieser Formel, sie sind alle gleich groß, die Cellobiose ist ein reiner, völlig homogener Stoff. Es muß dies besonders hervorgehoben werden, da wir bei der Cellulose etwas andere Aussagen werden machen müssen.

Die Glukose ist ein Monosaccharid und wir bezeichnen die Cellobiose, die sich aus zwei Glukose-resten zusammensetzt, als Disaccharid. Allgemein werden Kohlenhydrate, die sich aus Monosacchariden zusammensetzen, je nach der Zahl der letzteren als Di-, Tri- usw. Saccharide bezeichnet. Stoffe, wie Cellulose und Stärke, in welchen, wie aus späteren Aus-

föhrungen hervorgehen wird, eine sehr große Anzahl von Monosaccharidresten enthalten ist, werden als polymere Kohlenhydrate bezeichnet.

Auch die eben gebrachte Formel der Cellobiose ist nur als erstes Bild der tatsächlichen Verhältnisse zu werten; sie gibt Aufschlüsse darüber, zwischen welchen Atomen engere Beziehungen bestehen, ohne über die Kräfte, die zwischen ihnen herrschen, oder über die Raumerfüllung des Moleküls nähere Angaben zu machen und erklärt vor allem das chemische Verhalten des Stoffes. Wir können aber gegenwärtig einen Schritt weitergehen und uns ein Raummodell der Cellobiose entwerfen, das uns später bei Erörterung der Cellulosekonstitution gute Dienste leisten wird.

Dies wurde ermöglicht durch physikalische Untersuchungen, vor allem durch die an den Namen v. Laue geknüpfte neue Methodik der Kristallstruktur-Untersuchung mit Röntgenstrahlen, deren Prinzip hier kurz auseinandergesetzt sei.

Läßt man sichtbares Licht einer bestimmten Wellenlänge auf ein System von feinen Spalten, ein Gitter, das man z.B. durch Ritzen einer versilberten Glasplatte mit einer feinen Spitze darstellen kann, auffallen, so erhält man auf einem dahinter aufgestellten Schirm Beugungsbilder der Lichtquelle und man kann bei bekannter Wellenlänge des Lichtes den Abstand der Spalten des Gitters oder bei bekanntem Abstand der letzteren die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes berechnen. Damit Beugungsspektren auftreten, muß eine

gewisse Übereinstimmung zwischen der Wellenlänge des Lichtes und der Spaltbreite bestehen. Versuche, die Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von ca. 10^{-8} cm an mechanisch hergestellten Spalten zu beugen, führten zu keinem Resultat, eben wegen der Unmöglichkeit, eine so geringe, der Wellenlänge kommensurable Spaltbreite mechanisch herzustellen. Laue kam nun auf den Gedanken, die Kristalle als Beugungsgitter zu verwenden. Die Kristalle stellen ja aus einzelnen nach bestimmten Regelmäßigkeiten angeordneten Atomen bestehende Raumgitter dar. Die Atome sind die Spalten des Gitters und ihr gegenseitiger Abstand von ca. 10^{-8} cm ist von der gleichen Größenordnung wie die Röntgenstrahlen, so daß Interferenzerscheinungen auftreten, aus welchen wie oben für sichtbares Licht angegeben, entweder die Wellenlänge des Lichtes oder der Abstand der Spalten, in unserem Falle der Atome, und damit der Aufbau des Kristalls bestimmt werden kann. Je nach den gegebenen Voraussetzungen kann die röntgenographische Strukturermittlung mehr oder weniger weitgehend sein. Unter den günstigsten Bedingungen kann man ohne Zuhilfenahme rein chemischer Tatsachen, durch Feststellung der Lage aller Atome, eine Konstitutionsformel einer Verbindung im festen Zustand ableiten, ohne daß man wie bei der chemischen Methodik Eingriffe in den zu untersuchenden Stoff vornehmen müßte. Zunächst wurden die einfacheren anorganischen Substanzen und erst später die organischen Substanzen untersucht.

Es wurde gefragt, ob sich ähnlich wie bei den anorganischen Substanzen bestimmte Gesetze für die Raumerfüllung der einzelnen Atome und die Abstände zwischen ihnen erkennen lassen. Dies ist in der Tat der Fall und es ließ sich zeigen, daß in den Kristallen organischer Stoffe bestimmten Bindungsarten der Atome in erster Näherung bestimmte Abstände entsprechen.

Auf diese verschiedenen Bindungsarten sei etwas näher eingegangen.

Betrachten wir eine verdünnte Lösung der Cellobiose, so müssen wir in ihr eine weitgehende Isolierung der einzelnen Moleküle, deren Konstitution wir eben kennen gelernt haben, annehmen. Andererseits wissen wir aber, daß unter geeigneten Bedingungen sich aus solchen Lösungen wieder feste Cellobiose durch Kristallisation ausscheiden kann, die wieder in Lösung gehen kann und so fort. Es ist also anzunehmen, daß sich in den Kristallen der Cellobiose, und das gleiche gilt für alle organischen Verbindungen, die in Lösung die isolierten Moleküle oder, wie man es auch ausdrückt, die monomere Verbindung ergeben, Bindungen verschiedener Stärke finden, von welchen eine Art den Zusammenhalt bestimmter Atome zum Molekül bedingt und durch das Lösungsmittel nicht tangiert wird, die andere aber den Zusammenhalt der einzelnen Moleküle zum Kristall bewirkt und durch das Lösungsmittel aufgehoben werden kann. Die Bindungsart, die den Zusammenhalt der Atome zum Molekül bedingt und durch das Lösungsmittel nicht tangiert wird,

nennen wir Hauptvalenzbindung oder für den Fall der organischen Verbindungen auch normale Covalenz. Die Kräfte hingegen, die einerseits die in der Lösung isolierten Moleküle wieder zum Kristall zusammenzwingen und andererseits durch ein Lösungsmittel wieder überwunden werden können, nennen wir Gitterkräfte, die als eine Art Kohäsionskräfte aufgefaßt werden können. Sie lassen sich dem umfassenderen Begriff der Nebenvalenzbindungen unterordnen, unter welchen im allgemeinen Kraftwirkungen zu verstehen sind, zu deren Betätigung hauptvalenzmäßig abgesättigte Moleküle noch befähigt sind. Wenn einer Hauptvalenzbindung, z.B. zwischen C und C, ein röntgenographisch bestimmter Abstandswert von $1.5 \text{ \AA}^1$) entspricht, so wird man verlangen müssen, daß nicht hauptvalenzmäßig miteinander verknüpfte Atome einen erheblich größeren Abstand werden einhalten müssen, da der Abstand zweier Atome als Maß der Bindungsfestigkeit zu betrachten ist. Die Untersuchung über die Abstände nächstgelegener Atome in zwei benachbarten Molekülen im Kristall ergibt nun tatsächlich, daß dieser ungefähr das 2.5fache eines Hauptvalenzabstandes beträgt.

Auf Grund der röntgenographischen Untersuchungen an einfacheren Verbindungen kann man sich nun ein Raummodell der Cellobiose entwerfen, wie es Ihnen die Fig. 1 zeigt. Die schraffierten Kreise bedeuten die C-Atome, die Doppelkreise O-Atome. Die Längen-

¹⁾ $1 \text{ \AA}$ (Ångströmeinheit) = 10^{-8} cm .

ausdehnung des Cellobiosemoleküls beträgt $10,3 \text{ \AA}$, in der anderen Dimension $7,5 \text{ \AA}$. Fig. 2 zeigt die Fig. 1 von der Seite aus gesehen.

Das gegebene Modell bedeutet also eine Erweiterung des organischen Formelbildes, da es dessen

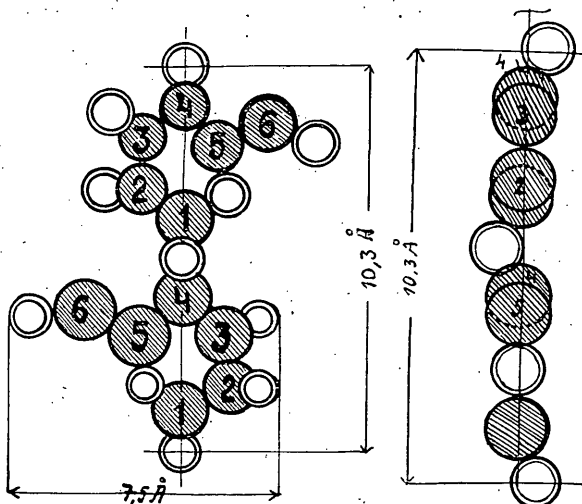


Fig. 1.

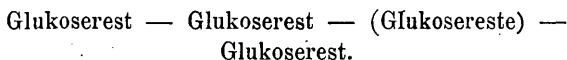
Fig. 2.

Schematismus durch quantitative Angaben ergänzt und der Wirklichkeit um einige Schritte näher kommt. Auch wird man durch die naheliegende Berücksichtigung der Kohäsionskräfte dahin gebracht, nicht nur das Verhalten des isolierten Moleküls verstehen zu wollen, was ja durch das Formelbild des Organikers weitgehend ermöglicht wird, sondern man wird auch die physikali-

schen Eigenschaften des aus den Molekülen entstehenden festen Stoffes begreifen wollen, wozu die Konstitutionsformel des Organikers unfähig ist. Dieses Bestreben wird zur unbedingten Notwendigkeit, sobald man sich mit Stoffen wie der Cellulose beschäftigt, bei welchen als natürlich geformten Gebilden vor allem der feste Zustand interessiert. Die organisch-chemische Methodik ist aber zur Erforschung des festen Zustandes nicht geeignet, und es kann daher nicht wundernehmen, daß dem Organiker bei den Untersuchungen über Cellulose wohl wichtige Hilfsdienste zu verdanken sind, daß er aber allein zur Lösung des Problems nicht fähig sein kann. Da wir uns jetzt der Konstitutionsbestimmung der Cellulose zuwenden wollen, sollen zuerst die chemischen Grundlagen diskutiert werden.

Es ist seit mehr als hundert Jahren bekannt, daß die Cellulose bei der Behandlung mit starken Säuren, z. B. HCl , praktisch quantitativ hydrolytisch in Glukose gespalten wird. In neuerer Zeit wird diese „Verzuckerung“ von Cellulose zur technischen Gewinnung von Zucker als Futtermittel angewendet. Glukose ist also die Grundsubstanz der Cellulose. Mit dieser Tatsache war aber die Frage nach dem Aufbau der Cellulose nur in ihren ersten Stadien beantwortet, da über die Art und den Ort der Verknüpfung der einzelnen Glukosereste und deren Zahl in dem „Cellulosemolekül“ nichts bekannt war. Später hat Franchimont und Zd. Skraup gefunden, daß bei der Behandlung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 in 60 % der theoretisch möglichen

Menge die schon erwähnte Cellobiose entsteht. Ferner wurden in neuerer Zeit von Willstätter, Freudenberg und anderen Forschern noch höhermolekulare Glukose-Saccharide aus Cellulose gewonnen. Eine sekundäre Bildung dieser Produkte aus Glukose ist ausgeschlossen, sondern man hat vielmehr anzunehmen, daß die Bildung dieser Saccharide durch partiellen Abbau — Hydrolyse — eines aus zahlreichen Glukoseresten bestehenden Moleküls zustandekommt, das man sich ringförmig oder in Form einer langen Kette denken kann, und für letzteren Fall rein schematisch durch folgende Formel wiedergegeben werden kann:



Versuchen wir aber jetzt bei der Cellulose ähnlich wie bei der Cellobiose vorzugehen, so stößt man bei der organischen Methodik auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Die Frage nach der chemischen Einheitlichkeit der Cellulose, so wie wir sie für die Cellobiose gestellt und beantwortet haben, müssen wir — und so geschah es auch in der wissenschaftlichen Forschung — einstweilen außer acht lassen. Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmungsmethoden versagen bei den durch sie zu entscheidenden Fragen und ebenso die meisten anderen zur Konstitutionsbestimmung heranzuziehenden Methoden. All das hat seinen Grund in dem eigentümlichen molekularen Zustand der Cellulose, der, wie wir sehen werden, vor allem durch eine hohe Molekulargröße bedingt ist.

Vergleichen wir die Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen, z. B. CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , ... $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, in der also für jedes neue Glied immer eine bestimmte Gruppe, in unserem Fall eine CH_2 -Gruppe, dazutritt (eine derartige Reihe heißt homologe Reihe), so findet man mit steigendem Molekulargewicht ein Ansteigen des Schmelzpunktes, des Siedepunktes und der Dichte; ein Absinken der Löslichkeit und eine Zunahme der mechanischen Härte. Die systematische Änderung dieser Eigenschaften hängt mit dem gesetzmäßigen Ansteigen der Gitterkräfte, Nebenvalenzkräfte, zusammen. Man kann unter gewissen Voraussetzungen zu einer größenordnungsmäßigen Abschätzung dieser Kräfte, sie werden von Meyer und Mark Molkohäsionen genannt, für verschiedene Atomgruppierungen kommen und es zeigt sich, daß bei homologen Reihen sich die Molkohäsion eines Moleküls in erster Näherung aus den Molkohäsionen der in diesem Molekül enthaltenen Gruppen additiv berechnen läßt. Das heißt also, daß je länger z. B. ein kettenförmiges Molekül bei sonst gleichem Aufbau ist, die Gitterkräfte, die Molkohäsionen, etwa proportional der Kettenlänge ansteigen. Damit ändern sich auch die oben erwähnten physikalischen Eigenschaften, wir kommen zu Stoffen, die sich nicht mehr unverändert in Lösung oder in Dampfform bringen lassen oder die in zerteiltem Zustand kolloiden Charakter zeigen, alles Eigenschaften, die der Cellulose und den anderen Naturstoffen, die bisher der Erforschung durch den Organiker Trotz geboten haben, eigen sind. Es wurden planmäßig

Stoffe sehr großen Molekulargewichtes künstlich dargestellt und sie zeigten, was die von den Gitterkräften abhängigen Eigenschaften anbetraf, weitgehende Ähnlichkeit mit der Cellulose und den anderen oben erwähnten Stoffen. Von einer bestimmten Molekulargröße an gelingt es auch wegen des Versagens der gewöhnlichen Reinigungsoperationen nicht mehr, chemisch völlig homogene Stoffe darzustellen, wir haben dann Gemische von Stoffen gleichen Aufbauprinzips, aber mit nicht völlig gleichem Molekulargewicht vor uns. Derartige Verbindungen werden nach Staudinger, der sich um diese Versuche Verdienste erworben hat, polymerhomolog genannt.

Wir haben gesehen, daß die Cellulose sich aus Glukoseresten zusammensetzen muß, deren Zahl wegen der physikalischen Eigenschaften unseres Stoffes auf Grund der eben erwähnten Modellversuche höchstwahrscheinlich sehr groß sein wird. Bei der weiteren Klärung der Cellulosefrage sind uns nun andere, mehr physikalische Methoden zu Hilfe gekommen, die uns in den Stand setzen, Strukturmöglichkeiten für die Cellulose experimentell zu prüfen und die Aufklärung über die Form der Moleküle, über ihre gegenseitige Lage, sowie über die zwischen ihnen waltenden Kräfte geben sollen und uns gegenwärtig allerdings noch unvollständige Modelle aufzustellen erlauben, die zur Erforschung der makroskopischen Struktur hinüberführen.

Besonderen Erfolg muß man sich von Methoden versprechen, die ohne Zertrümmerung des natürlich

gegebenen Gebildes Einblicke in dieses erlauben. Alle chemischen Methoden gehen ja letzten Endes auf eine Zerlegung des gegebenen Stoffes aus, und wenn ich diesen Stoff mit einer Glasfigur, die in verschiedenen Farben schillert, vergleiche, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ich aus ihren Trümmern mir ein Bild ihrer ursprünglichen Gestalt und Farbenverteilung machen kann, äußerst gering. Eine Methode nun, die wenigstens prinzipiell einen Einblick in den unzerlegten Stoff erlaubt, ist die Röntgenmethode, die aber heute noch nicht soweit durchgebildet ist, daß sie allein das Gewünschte würde leisten können. Sie bedarf unbedingt der Mithilfe des Organikers. Optische Anisotropieerscheinungen, besonders auf Grund von Arbeiten von Ambronn, haben zur Annahme einer kristallisierten Substanz in der Cellulose geführt. Der genannte Forscher sprach die Meinung aus, daß dann die Cellulose auch ein Röntgenogramm ergeben müßte, eine Vorhersage, die sich in Versuchen von Scherrer und Herzog-Janke bestätigte. Die Röntgenmethode zeigt eindeutig, daß die Cellulosefaser zu einem großem Teil aus kleinen Kriställchen, Kristalliten, aufgebaut ist, die voneinander unabhängige Lagen einnehmen. In den meisten natürlichen Faserpräparaten ergibt sich eine bestimmte, aber verschiedene Regelung in der Anordnung dieser Kristalle, die man ebenfalls unmittelbar dem Röntgenogramm entnehmen kann. Auf diese Verschiedenheiten komme ich noch zurück. Weiterhin kann man bei Fasern mit bestimmt orientierten Kristalliten zu

einer Feststellung der Größe des Elementarkörpers kommen. Unter dem Elementarkörper oder der Basiszelle versteht man den kleinsten Bereich mit noch allen Kristalleigenschaften, aus dem durch bloße Parallelverschiebung nach drei Richtungen der Makrokristall entsteht. Diese Definition legt einen Vergleich mit dem Molekülbegriff nahe. An einem Molekül kann man vor allem noch sämtliche chemischen Eigenschaften eines Stoffes studieren und es ist durch fortwährende mechanische Zerteilung des Stoffes entstanden zu denken. Ebenso kommt man durch fortwährende Unterteilung des Kristalls endlich zur Basiszelle, dem letzten Gebilde mit allen Eigenschaften des Makrokristalls.

Aus rein chemischen Tatsachen wissen wir, daß in dem Elementarkörper der Cellulose unbedingt Glukosereste enthalten sein müssen und es läßt sich auf einfache Weise die Zahl dieser Reste aus dem Volum der Basiszelle $= V$, dem spezifischen Gewicht der Cellulose $= s$, dem absoluten Gewicht eines H-Atomes $= g$ und dem Molekulargewicht des Glukoserestes $= M$ nach der Formel $z = \frac{V \cdot s}{M \cdot g}$ zu vier berechnen. Es sind also in der Basiszelle vier Glukosereste enthalten.

Ferner ergibt sich aus dem Röntgenogramm, wenn auch mit wesentlich geringerer Sicherheit, für den Cellulosekristall eine bestimmte Raumgruppe. Die räumliche Anordnung der einzelnen Atome im Elementarkörper ist, da die Basiszelle sämtliche, also auch die Symmetrieeigenschaften des makroskopischen Kristalls

in sich vereinigt, nicht mehr willkürlich, sondern durch die dem Kristall eigentümlichen Symmetrieelemente geregelt. Es gibt im dreidimensionalen Raum 230 mögliche Kombinationen der verschiedenen Symmetrieelemente. Jede dieser Möglichkeiten ist durch eine bestimmte Gruppe von Symmetrieelementen und durch die Angabe ihrer gegenseitigen Lage beschrieben und sie wird eine Raumgruppe genannt. Die Raumgruppe der Cellulose enthält nun eine digonale Schraubenachse. In der Figur 3 ist ein derartiges Symmetrieelement gezeichnet.

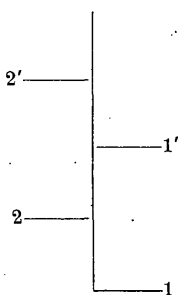


Fig. 3.

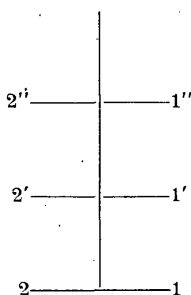


Fig. 4.

Man sieht, daß die kristallographisch gleichwertigen Punkte 1 und 2, z. B. zwei C-Atome, nicht wie bei einer digonalen Drehachse (vgl. Fig. 4) durch einfache Drehbewegung um 180° , sondern außerdem durch eine Parallelverschiebung des gedrehten Punktes parallel der Drehachse — durch Translation — ineinander übergeführt werden. Da der Definition des Elementarkörpers entsprechend die Translation durch den ganzen Kristall

hindurchgehen muß, werden aus einem gegebenen Punkt 1 durch eine Schraubenachse unendlich viele gleichwertige Punkte erzeugt. Wenn man nun zwischen den Punkten 1 und 2 eine bestimmte Kraft annimmt, so ist die Schraubenachse ein Ausdruck dafür, daß dieselbe Kraftwirkung parallel der Richtung dieser Achse durch den ganzen Kristall hindurchgeht. Die Schraubenachse liefert also unter diesen Bedingungen eine den ganzen Kristall durchziehende Punktkette, sie hat den Charakter einer Wachstumskraft. Was die Schraubenachse für die Cellulosekonstitution bedeutet, wird sich sofort ergeben.

Als nächsten Schritt der röntgenographischen Strukturbestimmung hätten wir nun die im Elementarkörper befindlichen vier Glukosereste zu lokalisieren, was auf Grund von röntgenographischen Daten allein in unserem Fall unmöglich ist. Hier muß zunächst auf chemische Tatsachen zurückgegriffen werden. Der Befund, daß in großer Menge beim Abbau der Cellulose Cellobiose entsteht, berechtigt zum Schluß, daß die Cellobioseanordnung der Glukosereste in der Cellulose bereits vorgebildet ist.

Ferner betrachten wir das früher aufgestellte Raummodell der Cellobiose. Die Länge des Cellobiosmodells von $10.2 \text{ \AA}$ stimmt nun ausgezeichnet mit der röntgenographisch bestimmten b-Achse des Elementarkörpers von $10.3 \text{ \AA}$ überein, so daß wir zum Schluß berechtigt sind, daß in der Basiszelle der natürlichen Cellulose die Cellobiosereste parallel der b-Achse angeordnet sind. Das obige Modell der Cellobiose enthält

nun schon selbst das Prinzip der digonalen Schraubung, denn man hat den einen Glukoserest um 180° zu drehen und außerdem um seine eigene Länge zu verschieben, um den zweiten Rest zu erhalten. Die digonale Schraubenachse des Gitters verlangt nun, daß die in der Cellobiose vorhandene 1,4 glykosidische O-Brücke sich längs des ganzen Kristalls in der Richtung der b-Achse, die die Faserachse darstellt, fortsetzt, so daß also lange Ketten aus Glukoseresten in der Cellobioseanordnung längs dieser Richtung anzunehmen sind. Die Lage der Hauptvalenzketten, also derjenigen Gebilde, in welchen die darin enthaltenen Atome untereinander nur durch Hauptvalenzen verbunden sind, in der Basiszelle wird durch Fig. 5 wiedergegeben und der ganze Kristall

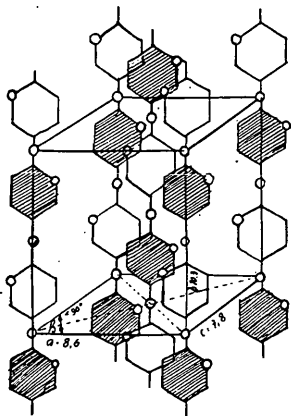


Fig. 5:

entsteht durch Aneinanderlagerung solcher Elementarkörper nach drei Richtungen. Wie schon erwähnt, ist diese Anordnung nicht allein aus röntgenographischen Daten gewonnen worden, sondern durch Kombination solcher mit rein chemischen Tatsachen. Wären aber die erhaltenen Ergebnisse nicht im Prinzip richtig, so müßten sich Unstimmigkeiten zwischen Rechnung und

Versuch bei Betrachtung gewisser röntgenographischer Daten ergeben, was aber kaum der Fall ist, so daß das angegebene Modell in seinen Grundzügen als richtig angesehen werden muß. Ferner läßt sich aus dem Röntgenogramm die Größe der Kriställchen oder, wie sie von Meyer und Mark genannt werden, Micellen abschätzen, worauf wir sofort zurückkommen.

Es ist hier der Ort, kurz auf eine vor allem in neuerer Zeit viel diskutierte Anschauung über den Aufbau der Cellulose im besonderen, der anderen hochmolekularen Naturstoffe im allgemeinen, einzugehen. Ihren Ausgangspunkt nahm diese Theorie ebenfalls aus röntgenographischen Arbeiten. Den Befund, daß der Elementarkörper der Cellulose klein sei, brachte man besonders in Anlehnung an die bei einfachen organischen Substanzen erhaltenen Ergebnisse in Beziehung zum Molekül dieses Stoffes. Auch das Molekül, also die Summe der durch normale Kovalenzen miteinander verbundenen Atome sollte klein sein, doch sollte dieses kleine Gebilde zur Betätigung besonders starker Nebenvalenzkräfte befähigt sein, die für die hochmolekularen Eigenschaften des Stoffes verantwortlich sein sollten. Diese Theorie ist revolutionär zu nennen, da man in der großen Reihe der organischen Verbindungen keine Stoffe kannte und kennt, die, an sich niedrigmolekular, derartig starke Nebenvalenzkräfte entwickeln, wie sie für den Fall der hochmolekularen Naturstoffe zu verlangen sind. Das für den speziellen Fall der Cellulose zugunsten der erwähnten Theorie beigebrachte Versuchs-

material ist noch vielfach umstritten und die Mehrzahl der Forscher, auch solche, die sich früher zu dieser Theorie bekannten, haben sich in der letzten Zeit wieder von ihr abgewendet.

Hingegen hat sich in der Cellulosechemie keine Tatsache ergeben, die mit der Annahme langer Ketten aus Glukoseresten, die in der Cellobioseanordnung miteinander verknüpft sind, im unlösbaren Widerspruch stünde, so daß man diese Anschauung gegenwärtig als die sicherst fundierte anzusehen hat. Es fragt sich jetzt, wieweit man bei der Cellulose die Konstitutionsbestimmung treiben kann. Sind die Moleküle der Cellulose wirklich alle gleich groß? Ist der Stoff, den wir Cellulose nennen wirklich ein chemisch völlig homogener Körper? Wir haben schon oben für die künstlich dargestellten hochmolekularen Substanzen gesehen, daß von einer bestimmten, und zwar relativ großen Molekulargröße an, eine Trennung in chemisch völlig homogene Stoffe nicht mehr durchführbar ist, sondern daß wir immer ein Gemisch polymer-homologer Verbindungen vor uns haben. Das einheitliche Bauprinzip polymer-homologer Verbindungen hohen Molekulargewichtes erlaubt es aber, trotzdem auch bei einem Gemisch von solchen wie von einem Stoff mit einheitlichen Eigenschaften zu sprechen, da die einzelnen Polymerhomologen mit nicht zu verschiedenem Molekulargewicht sich untereinander sehr ähneln. Ähnliches gilt für die Cellulose. Man wird zwei Cellulosepräparate nicht als identisch oder chemisch einheitlich in dem sonst in der organischen

Chemie gebräuchlichen Sinn bezeichnen können, trotzdem wird man auch bei verschiedenen Präparaten eben wegen ihres prinzipiell gleichen Aufbaues nie daran zweifeln können, daß sie Cellulose darstellen, und man wird mit Recht von einer praktischen Identität sprechen können, da die durch eine nicht zu verschiedene Molekulargröße bedingten Unterschiede zu gering sind, als daß wir sie gegenwärtig erfassen könnten.

Es ist schon zu Anfang hervorgehoben worden, daß man bei der Cellulose mit der Aufklärung der Molekülkonstitution nicht soviel erreicht hat, wie bei einfacheren organischen Verbindungen, sondern daß es auch den festen Zustand und seine Eigenschaften zu klären gilt.

Wie ordnen sich also die großen Moleküle der Cellulose zur makroskopischen Faser an und sind die Eigenschaften der natürlichen Cellulose aus der Konstitution des Moleküls heraus erklärbar? Hier sei nur auf die Anschauung von Meyer und Mark eingegangen. Nach früher Ausgeführtem baut sich die Cellulosefaser aus Kristalliten auf, die ihrerseits aus großen Molekülen bestehen, den Hauptvalenzketten. Letztere bestimmen die Länge des Kristalliten. Die Dimensionen der letzteren und damit auch die Länge der Kettenmoleküle lassen sich röntgenographisch abschätzen. Sie haben eine Länge, die 60—100 Glukoseresten entspricht, d.h. auch die Hauptvalenzketten, die Moleküle, bauen sich aus 60—100 Glukoseresten auf. Die Breite der Kristallite fordert, daß 50—60 solcher Hauptvalenzketten parallel

zusammengelagert sind. Die Länge der Kristallite verhält sich zu ihrer Breite wie 10:1. Der Zusammenhalt der Hauptvalenzketten zu diesen Kristalliten oder Micellen ist nun ein sehr fester und wird durch die Nebervalenzkräfte, Molkohäsion, bewirkt, die, wie schon erwähnt, von bestimmten Atomgruppierungen im Molekül, im Falle der Cellulose vor allem von den zahlreichen Hydro-

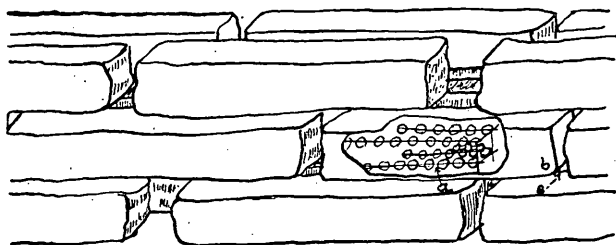


Fig. 6.

xylgruppen der langen Hauptvalenzkette ausgeht und die deshalb sehr hohe Beträge annimmt. Die Faser ihrerseits entsteht durch Aneinanderlagerung der Einzelmicellen, die ähnlich den Molekülen nicht genau gleiche Größe haben müssen. Die Fig. 6 zeigt die Anordnung in der Ramie und in der Hanffaser. Zwischen den Micellen sind Hohlräume, die intermicellaren Lücken, zu denken, die mit einer amorphen Substanz angefüllt sind, die möglicherweise als Kittstoff für die einzelnen Kristallite wirkt und somit bei der Erklärung der physikalischen Eigenschaften der Faser nicht übersehen werden darf.

Die Kristallite liegen in diesen Fasern alle mit einer kristallographischen Richtung der b-Achse parallel der Faserachse, um diese herum können sie beliebig gedreht sein.

In der Baumwolle dagegen ist die Anordnung eine andere. Die Gitterstruktur der Micelle ist die gleiche,

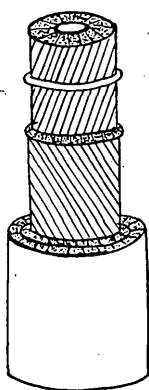


Fig. 7.

nicht aber ihre gegenseitige Lagerung. Aus dem Diagramm der nativen Baumwolle läßt sich ableiten, daß die Micellen spiralförmig angeordnet sind. Die b-Achse ist nicht mehr der Faserachse parallel, sondern schließt mit ihr einen Winkel ein; diese spiralförmige Struktur der Baumwolle wurde von Botanikern bereits aus anderen Gründen gefordert. (Fig. 7.)

Meyer und Mark glauben dargetan zu haben, daß ihr Modell der Cellulose zur Erklärung der Reaktionsweisen und der sonstigen physikalischen Eigenschaften der Cellulose, z. B. Reißfestigkeit, Dehnbarkeit, Quellungserscheinungen, immer qualitativ und häufig auch quantitativ richtige Vorhersagen erlaubt. Als streng bewiesen wird es noch nicht gelten können, es bedeutet keinen Abschluß der vorliegenden Probleme, denn der Chemiker, Botaniker, Technologe hat noch genug ungelöste Einzelfragen am Herzen, die zu lösen die eben ausgeführte Theorie noch nicht fähig ist. Es sind auch zahlreiche andere Anschauungen über Cellulose vorgebracht worden, auf die ich aber nicht

eingehen will, da sie gegenwärtig nicht einmal soweit wie die Meyer-Marksche Theorie gesichert erscheinen.

Die Cellulose wird also auch weiterhin, ebenso wie die anderen hochmolekularen Naturstoffe, die anderen polymeren Kohlenhydrate, z. B. die Stärke, die Eiweißstoffe, der Kautschuk, die Fermente Forschungsobjekt einer modernen organischen Chemie bleiben müssen. Die Erforschung des großen Moleküls ist die zu lösende Aufgabe, des großen Moleküls, das hauptsächlich der Träger des organischen Lebens bei Pflanzen und Tieren ist. Diese Forschungen werden auch der Frage nach dem Feinbau der lebenden Gewebe und den Ablauf von Lebensreaktionen in ihnen näherzutreten erlauben, Fragen, die wir heute nicht beantworten können, vor denen wir aber nicht wie vor einem Jahrhundert von allem Anfang an zu einer dunklen Lebenskraft als Erklärung unsere Zuflucht nehmen wollen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1931

Band/Volume: [71](#)

Autor(en)/Author(s): Wessely Friedrich

Artikel/Article: [Chemie der Cellulose. 71-101](#)