

am Heber *E* dem Rückschlagsventil an der Mündung der Zuführungskanäle in die Vakuole.

Bei richtiger Behandlung und Einstellung funktioniert der Apparat ganz automatisch so lange, als Flüssigkeit im oberen Gefäß *K* vorhanden ist, und er ist von mir bei Vorlesungen und physiologischen Übungen bereits mehrfach benutzt worden. Seine Frequenz betrug bei meiner Anordnung des Versuches 15—20 Minuten. Die Analogie mit der pulsierenden Vakuole der Infusorien ist ja eine ziemlich weitgehende, und der Einwurf, daß er komplizierter wäre als diese, könnte sich nur auf die elektrischen Hilfsapparate beziehen. Die Anbringung eines elektrischen Ventils war aber aus lediglich technischen Gründen geboten, weil sich ein auf kleinste Druckdifferenzen unbedingt sicher reagierendes mechanisches Ventil an *E* praktisch nicht oder nur mit den allergrößten Schwierigkeiten konstruieren ließ.

Es dürfte durch diesen Apparat besser als durch alle theoretischen Erörterungen die Richtigkeit oder wenigstens die Möglichkeit der Osmosetheorie bewiesen sein. Daß auch hier ein unerklärter Rest bleibt, da wir ja zurzeit noch nicht den Abbau und die chemische Umwandlung der Zellbestandteile in die Exkretstoffe in einer den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Weise im Reagenzglas nachmachen können, kann meiner Meinung nach den Wert solcher Experimente nicht beeinträchtigen.

2. Herr E. Rump (Osnabrück):

### Über die Konstitution der pflanzlichen Zellmembran.

Nach den vielen im Laufe der letzten 50 Jahre ausgeführten Untersuchungen über die pflanzliche Zellmembran steht es fest, daß sich dieselbe in chemischer Hinsicht im großen und ganzen aus folgenden Stoffen zusammensetzt:

Den Hauptbestandteil bildet immer die Zellulose.

Neben dieser finden sich meistens mechanisch eingelagert:

1. Fette, Harze, Wachse, oder die sogenannten Inkrusten, d. h. Gerbstoffe, Bitterstoffe, Pektinstoffe, aromatische Aldehyde und andere,
2. die sogenannten Hemiverbindungen, auf deren Bedeutung wir gleich noch zurückkommen müssen,
3. die Lignine,
4. Kutin oder Suberin.

Um sich von dem Wesen dieser verschiedenen Verbindungen und ihrer Verteilung in der Membran ein Bild zu

machen, ist es notwendig, dieselben nach Möglichkeit quantitativ zu bestimmen.

Die zuerst genannten Stoffe, Bitter-, Gerb- und Pektinstoffe, Fette, Wachse und Harze, lassen sich durch Ausziehen der betreffenden Untersuchungsmaterialien mit Wasser, Alkohol, Äther oder Benzol entfernen.

Unter den Hemiverbindungen versteht man diejenige Form der Zellulose und der Lignine, welche von ihrer Entstehung her noch auf einer Übergangsstufe zu letzteren stehen, und sich dadurch auszeichnen, daß sie noch nicht so dicht kondensiert sind als Zellulose und Lignine und deshalb durch einfachere Lösungsmittel, wie Wasser unter Druck, Pepsinsalzsäure oder verdünnte Säuren ausgezogen werden können. E. Schulze hat dieser Gesamtgruppe die Bezeichnung „Hemizellulosen“ gegeben, und man versteht darunter alle leichter als Zellulose hydrolysierbaren Kohlenhydrate, die in Pflanzenteilen in stets wechselnden Mengen vorkommen. Diese Kohlenhydrate werden durch verdünnte Säure in Zucker übergeführt, und da die Zuckerarten der Hexosen- und Pentosenreihe, Mannose, Fruktose oder Glukose und Galaktose festgestellt sind, so bestehen die Hemizellulosen in der Hauptsache aus Hexosanen und Pentosanen.

Die Bestimmung dieser Hemizellulosen in ihrer Gesamtheit ist bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, ein wesentlicher Anteil aber, die Pentosane, können nach dem erst in den 90iger Jahren von B. Tollens ausgearbeiteten Verfahren sehr genau bestimmt werden durch Destillation mit Salzsäure und Fällen des Destillates mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung. Der entstehende Niederschlag, das Phloroglucid, wird auf Pentosan umgerechnet.

Von den genannten Hexosanen und Pentosanen unterscheiden sich die weiterhin in der Zellmembran vorkommenden Lignine, die eine nicht wesentliche Menge des unverdaulichen Anteiles der Futter- und Nahrungsmittel ausmachen, wie aus den zahlreichen hierselbst ausgeführten Fütterungsversuchen an Tieren einwandfrei hervorgegangen ist. Diese Lignine sind jahrzehntelang der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, ohne daß eine tatsächliche Aufklärung erreicht wäre, welche letztere erst der jüngsten Zeit vorbehalten sein sollte.

Das gleiche gilt von dem in der pflanzlichen Membran vorkommenden Kutin, und sei es mir gestattet, in aller Kürze auf die historische Entwicklung dieser Arbeiten einzugehen.

Im Jahre 1866 hat Erdmann die bei dem Reifungsprozeß

der Birnen in krankhaften Zellen statt des Zuckers sich ablagernden harten Substanzen durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure isoliert und ihnen den Namen Glycodrupose gegeben, um an das häufige Vorkommen dieser Verhärtungen bei den Drupaceen zu erinnern. Aus dem bei weiterer Behandlung mit Salzsäure erhaltenen Rückstand, der Drupose, hat er durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure gelbe Körner erhalten, die die Zusammensetzung der Zellulose zeigten, daneben aber noch eine weitere Zellstoffsubstanz von abweichenden Eigenschaften und einem höheren Kohlenstoffgehalt, welche letztere Substanz Erdmann nicht identifiziert hat. Bei der gleichen Behandlung des Tannenholzes erhielt er ähnliche Stoffe, denen er die Namen Glycolignose und Lignose gab.

Diese weitere Zellsbstanz Erdmanns nannte Payen Inkrustierende Substanz. Über die Begriffe der Zellulose und der inkrustierenden Substanz und deren Vorkommen haben zwischen den beiden Franzosen Payen und Fremy lebhaft Auseinandersetzungen stattgefunden. Fremy erhielt aus pflanzlichen Membranen durch Behandlung mit Kupferoxydammoniak eine Lösung, aus der er Zellulose fällte; die durch pektinsaures Kupfer grüngefärbte rückständige Membran lieferte ihm durch Säurebehandlung Pektinsäure, bei Wurzeln und Früchten Cellulinsäure. Den Begriff der Zellulose beschränkte Fremy auf die in wässriger Kupferoxydammoniaklösung direkt löslichen Anteile, während die durch vorherige Behandlung mit Säuren löslichen Anteile Parazellulose und die unlöslichen Rückstände Metazellulose sein sollten.

Aus den Blättern des Apfelbaumes isolierte Fremy durch ein halbstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, Kupferoxydammoniak, verdünnter Kalilauge einen Körper in Mengen von 1,0–1,5% mit einem Kohlenstoffgehalt von 73,66%, von Fremy Cutin genannt, ein Körper, der auf Grund des hohen Kohlenstoffgehaltes sich dem Fette näherte, beim Sieden mit Salpetersäure Korksäure ergab und sich durch Kalilauge vollständig verseifen ließ. Den aus den Blättern der Agave so gewonnenen Körper nannte er Cutose, mit einem Kohlenstoffgehalt von 68%. Dieses Cutin hatte noch vollständig die Struktur der Gewebselemente gezeigt.

Aus Holz isolierte er durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Kalilauge, Salzsäure mit allmählich steigendem Prozentgehalt und Schwefelsäure einen in konzentrierten Säuren und Kupferoxydammoniak unlöslichen Rückstand, die Vasculose, löslich in konzentrierter Kalilauge. Die Markstrahlen

bestanden nach Fremy aus Parazellulose, die sich gegen Lösungsmittel wie die Vasculose verhielt, und unlöslich waren die Holzfasern, die Fibrose, nach Waschen mit Alkohol und Äther rein weiß. Späterhin faßt Fremy diese einzelnen Bestandteile zusammen in 1. eigentliche Zellulose, 2. inkrustierende Substanz, 3. Cuticularsubstanz.

Pelouze und Geist haben aus pflanzlichen Membranen durch Kupferoxydammoniak ebenfalls Lösungen erhalten, aus denen sie durch Salzsäure Stoffe fällten, die sie für Zellulose ansprachen.

Nach einem höchst interessanten, leider fast in Vergessenheit geratenen Werk von Dragendorf über die Analyse der pflanzlichen Membranen ist dieser imstande, mit 30–50 Gramm einer Substanz eine qualitative und meistens auch quantitative Gesamtanalyse durchzuführen, und sei hier nur erwähnt, daß er nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge durch Chlorwasser einen Rückstand, die Zellulose, erhält, während die inkrustierende Substanz, das Lignin, zusammengefaßt als Cuticularsubstanz, in Lösung geht.

Stutzer hat durch Salpetersäure die Nichtzellulose entfernt, als Rückstand behielt er Zellulose.

Wenn auch älter als diese Angaben, aber um so bedeutungsvoller sind die Arbeiten von Franz Schulze-Rostock.

Schon im Jahre 1856 hat Franz Schulze Pflanzenteile, die mit Wasser, Alkohol und Äther, verdünnter Alkalilauge und Säure vorbehandelt waren, durch Oxydation mittels chloresäurem Kali und verdünnter Salpetersäure in zwei verschiedene Stoffe zerlegt, einen Rückstand, der die elementare Zusammensetzung der Zellulose, d. h. einen Kohlenstoffgehalt von 44,44% hatte, und in einen gelösten Teil, für den er einen höheren Kohlenstoffgehalt berechnete, nämlich 55,55%. Er stellte ferner nach zahlreichen Versuchen an Filtrierpapier, Holz und Stroh fest, daß diese oxydierten Anteile der Membran, das Lignin, annähernd 50% ausmachten.

Wie Franz Schulze, so haben auch Meißner und Shephard aus einem durch Behandlung mit Salzsäure und Kalilauge aus Wiesenheu gewonnenen Rückstand mittels Oxydation durch Sapetersäure Zellulose erhalten mit 44,44% C, während die Rohfaser einen Kohlenstoffgehalt von 45,4% hatte. In der Annahme, daß ein Teil der Zellulose mitoxydiert sei, schätzten sie den Gehalt des Wiesenheurückstandes an Nichtzellulose zu einem Drittel dieses Rückstandes und berechneten für die Nichtzellulose, ihre „Cuticularsubstanz“, einen Kohlenstoffgehalt von 47,4%.

Die Verfahren von Franz Schulze, Meißner und Shephard sind vielfach nachgeprüft worden, doch hat es z. B. Stohmann und Frühling, E. Schulze und Märker, Dietrich und König nicht immer gelingen wollen, zu den gleichen Ergebnissen zu gelangen. Es ist daher diese Frage von J. König, nachdem dieser Januar 1871 die hiesige Versuchsstation eingerichtet und übernommen hatte, mit ganz besonderem Interesse verfolgt worden. Die unter Th. Dietrich an der Versuchsstation in Altmorschen ausgeführten Oxydationen mit dem Schulzeschen Gemisch (chlorsaures Kali + Salpetersäure) hatten statt reiner Zellulose Rückstände mit höherem Kohlenstoffgehalt gegeben, es konnten also nicht alle neben der Zellulose vorkommenden Stoffe entfernt, oder die Zellulose selbst mußte mitangegriffen worden sein. J. König hat sodann die mit  $1\frac{1}{4}$ prozentiger Schwefelsäure und  $1\frac{1}{4}$ prozentiger Kalilauge vorbehandelten Pflanzenteile, d. h. die nach dem damals allein bekannten Weender Rohfaserverfahren erhaltenen Rückstände mit Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Kalk oxydiert, doch haben diese Versuche zu keinem brauchbaren Resultat geführt, weshalb J. König in der Annahme, daß nach den Feststellungen von Franz Schulze, G. Kühn und Dietrich der Kohlenstoffgehalt der ligninartigen Stoffe im allgemeinen 55% betragen, ein indirektes Verfahren zur Berechnung der Zellulose vorschlug.

Da aber bei weiteren Untersuchungen die für dieses indirekte Verfahren vorausgesetzten Grundbedingungen sich nicht bewahrheiteten, nämlich daß

1. durch das Weender Verfahren keine Teile der Rohfaser, sei es Zellulose oder Lignin, zerstört würden, daß
  2. der Kohlenstoffgehalt des Rohfaserlignins stets gleich und das Lignin selbst ein einheitlicher Körper, und daß
  3. der Oxydationsrückstand stets reine Zellulose sei,
- so mußte auch diese indirekte Art der Bestimmung fallen gelassen werden.

Denn weitere Arbeiten J. Königs mit Krauch und später v. d. Becke haben auf Grund der jeweiligen Kohlenstoffzahlen der gelösten Substanzen sowie der Rückstände ergeben, daß durch das Weender Rohfaserverfahren Zellulose sowie Lignin gelöst werden, daß ferner die Ligninsubstanz in verschiedenen Pflanzen verschiedener Natur sei, denn es ergaben sich Schwankungen von 50–70% im Kohlenstoffgehalt der oxydierten Substanz.

G. Kühn stellte bei Fütterungsversuchen von Tieren mit verschiedenen Rohfasern fest, daß der Kohlenstoffgehalt des

Lignins im Kot den des Lignins der angewendeten Futtermittel stets um ungefähr 20% übertraf.

Nach alledem erhellte, daß das Weender Rohfaserverfahren zur Gewinnung und Bestimmung der reinen Zellulose sowie des Lignins nicht besonders geeignet war. Nachdem außerdem B. Tollens 1893 auf das häufige Vorkommen der Pentosane in den Pflanzen hingewiesen und deren Bestimmung gelehrt hatte, klärte sich der häufige, abweichende Kohlenstoffgehalt der angeblich durch die Oxydation der Weender Rohfaser erhaltenen Zellulose auf, denn es fanden sich in der Rohfaser noch beträchtliche Mengen von Pentosanen, die durch ihren an und für sich höheren Kohlenstoffgehalt den des Oxydationsrückstandes erhöht hatten. Wir wissen heute, daß das Weenderverfahren, d. h. die Hydrolyse mit 1 $\frac{1}{4}$ prozentiger Schwefelsäure und 1 $\frac{1}{4}$ prozentiger Kalilauge nicht geeignet ist, die häufig in bedeutenden Mengen vorkommenden Pentosane ganz zu entfernen.

Diese Entdeckung der Pentosane gab J. König besondere Veranlassung, nach einem anderen Rohfaserbestimmungsverfahren zu suchen, denn nach der derzeitigen gebräuchlichen Weender Methode ergab die Bestimmung der Pentosane ein unrichtiges Bild, da ihre noch in der Rohfaser vorhandene Menge doppelt zum Ausdruck kam, einmal als ein Teil der Zahl für die Rohfaserpentosane, das anderemal als Teil der gesondert bestimmten Gesamtpentosane im ursprünglichen Pflanzenmaterial.

Diese Bemühungen J. Königs sind nach manchen Versuchen von Erfolg gekrönt gewesen. Durch das neue, jetzt allgemein angewendete Rohfaserbestimmungsverfahren nach J. König, d. h. Dämpfen mit einer 2prozentigen Glycerinschwefelsäure bei 3 Atm. Druck, wird eine fast pentosanfreie Rohfaser erhalten. Die bei unseren eigenen Versuchen hergestellten Rohfasern aus 20 verschiedenen Ausgangsmaterialien haben nur noch Spuren von Pentosanen aufgewiesen, im Durchschnitt 0,6% der asche- und wasserfreien Substanz, während die Weender Rohfaser bis zu 20,48% aufwies, in Prozenten der Gesamtpentosane bis 51,26%, also über die Hälfte derselben.

Es lag mithin nach diesem Verfahren von J. König eine Rohfaser vor, die in der Hauptsache aus den unverdaulichen Bestandteilen der Ausgangsmaterialien bestand, und somit ist umgekehrt dieses Verfahren sehr geeignet, um durch Differenz die verdaulichen Teile unserer Futter- und Nahrungsmittel zu bestimmen, da inzwischen O. Kellner die Verdaulichkeit der Pentosane für Tiere und J. König für Menschen durch praktische Versuche nachgewiesen haben.

Wir haben also in dem Rückstand dieses neuen Verfahrens, der Rohfaser oder Rohzellulose, wie der Name schon sagt, keine reine Zellulose, sondern neben dieser noch den der Hydrolyse mit 2prozentiger Glycerinschwefelsäure widerstandsfähigen Teil der Lignine.

Mit diesen Rohfasern wurden sodann die früheren Oxydationsversuche zur Gewinnung und Bestimmung wahrer, reiner Zellulose aufgenommen, wobei es sich herausstellte, daß unter Anwendung schwach alkalischer Oxydationsmittel wie 2—3prozentigem Ammoniak und hochprozentigem Wasserstoff-superoxyd, dem Perhydrol Merck, die gesamten Lignine der Rohfaser entfernt wurden, unter Hinterlassung einer schneeweißen Zellulose.

Es war somit ein wichtiger Abschnitt erreicht, die quantitative Trennung der Lignine von der Zellulose und die Möglichkeit, dieselben quantitativ, wenn auch indirekt, durch Differenzberechnung zu bestimmen.

Die so erhaltene rein weiße Zellulose hatte aber in manchen Fällen auch jetzt noch nicht den erforderlichen Kohlenstoffgehalt von 44,44<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, sondern lag in wechselnden Mengen höher. Sie mußte also immer noch eine Beimengung haben, die an und für sich einen erheblich höheren Kohlenstoffgehalt haben mußte, um den der Zellulose so stark beeinflussen zu können.

Die unermüdlichen Forschungen J. Königs haben auch dieses Dunkel gelichtet, denn erneute Versuche stellten fest, daß beim Auflösen der weißen Oxydationsrückstände in Kupferoxydammoniak in einzelnen Fällen keine vollständige Lösung der Zellulose eintrat, sondern daß Rückstände blieben, die einen Kohlenstoffgehalt von 68—70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aufwiesen, ein wachsartiges Aussehen hatten, und mit starkem Alkali zum größten Teile in Lösung gebracht, d. h. verseift werden konnten.

Diesen gegen die Hydrolyse mit 2prozentiger Glycerinschwefelsäure und gegen die Oxydation mit Perhydrol widerstandsfähigen Körper nannte J. König „Kutin“, in Anlehnung an das eingangs erwähnte Cutin Fremys. Es hatte unter dem Mikroskope noch schwach, aber deutlich die Struktur der Zellwände erkennen lassen.

Somit war eine Trennung der einzelnen Rohfaserbestandteile nach dem angegebenen Verfahren möglich, aber die erwähnte Bestimmung der Lignine durch Differenzberechnung bei der Oxydation der Rohfaser gab immer noch kein richtiges Bild über die Gesamt-Lignine. Denn der Kohlenstoffgehalt der schon mit Dämpfen mit Wasser, namentlich aber der durch das

Rohfaserbestimmungsverfahren nach J. König gelösten Anteile lag erheblich höher, als ihn normale Hexosane oder Pentosane verlangen, und es lag die Vermutung nahe, daß dieser höhere Kohlenstoffgehalt wohl durch Lignine veranlaßt sein könne, und daß es wahrscheinlich analog den Hemizellulosen Übergangsformen der Lignine, d. h. „Hemilignine“, gebe. Und diese Vermutung hat sich bei Untersuchungen der wichtigsten Zellulosebestimmungsverfahren durch J. König und F. Hühn bestätigt.

Diese Untersuchungen erstreckten sich auf grundsätzlich verschiedenartige Verfahren:

1. solche, die sich nur der Oxydation bedienen,
2. „ „ „ „ „ Hydrolyse „ und
3. „ „ „ eine Kombination von 1 und 2 darstellen.

Es hat sich dabei herausgestellt, daß ein ausschließlich auf Oxydation beruhendes Verfahren nicht imstande ist, alle vorhandenen Pentosane so anzugreifen, daß sie in Lösung gehen. Ein Teil erweist sich vielmehr sehr widerstandsfähig und wird nur durch Hydrolyse aufgeschlossen, es muß daher zu ihrer vollständigen Beseitigung ein kombiniertes Verfahren angewendet werden. Es müssen also, wie neben der widerstandsfähigen Zellulose leichter lösliche Vorstufen, die Hemizellulosen, vorkommen, so auch bei den Ligninen solche Vorstufen, d. h. Hemilignine, vorhanden sein.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Lignine bislang durch die Oxydation nur beseitigt werden konnten, ihre Bestimmung mußte folglich indirekt durch Differenzberechnung erfolgen. Solche indirekten Bestimmungen stehen aber hinsichtlich der Genauigkeit stets einer direkten Bestimmung nach. Es wurden weiterhin von Hühn die Bestimmungen der Methylzahlen nach Benedikt und Bamberger herangezogen, auf der Eigenschaft des Lignins beruhend, bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure die eingelagerten Methylgruppen abzugeben. Das Methyl bildet, in Silbernitrat aufgefangen, Silberjodid, welches zur Wägung kommt und auf Methyl umgerechnet wird. Die Bestimmung dieser Methylzahlen gibt wohl den sicheren Beweis, dass Methylgruppen und somit Lignin vorhanden sind, aber eine genaue quantitative Bestimmung ist nicht möglich, da man über die Konstitution des Lignins im unklaren ist und nicht weiß, wieviel Methylgruppen jeweilig angelagert sind.

Es geben daher J. König und F. Hühn den Kohlenstoffgehalt des Lignins, der, wie eingangs erwähnt, bislang zu 55<sup>0</sup>/<sub>100</sub> berechnet wurde, auch nur schätzungsweise an zu 58 bis 66<sup>0</sup>/<sub>100</sub> indirekt berechnet für den bei den verschiedenen unter-



suchten Zellulosebestimmungsverfahren gelösten Anteil ihrer Ausgangsmaterialien.

Erst den jüngsten Untersuchungen J. Königs sollte es vorbehalten bleiben, hier Klarheit zu schaffen, indem es gelang, aus Hanf, Tannen- und Buchenholz Lignin isolieren und so den Kohlenstoffgehalt einwandfrei feststellen zu können. Bei der Behandlung der Rohfaser oder der durch kaltes und heißes Wasser, oder Benzol-Alkohol von wasserlöslichen Stoffen, Fett und Harz befreiten Hölzer mit 72 prozentiger Schwefelsäure nach einem Vorschlage von Ost und Wilkening, wurden zellulosefreie Rückstände von brauner bis dunkler Farbe erhalten, welche als reines Lignin angesprochen werden mußten und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen ergaben: Hanf 56,62% C, Buchen- und Tannenholz 64,00% C. Diese Zahlen stehen wenigstens für die beiden Hölzer mit den Ergebnissen der von J. König und mir in größerem Maßstabe vorgenommenen Untersuchungen in Einklang.

Aufbauend auf diesen reichen Erfahrungen haben wir versucht, eine neue Zergliederung der pflanzlichen Membran durchzuführen. Als Ausgangsmaterial benutzten wir die in größeren Mengen hergestellten fast pentosanfreien Rohfasern einer größeren Anzahl von Untersuchungsmaterialien, als Kleien, Hölzer, Gespinnstfasern und Schalen, die, wie späterhin noch zu sehen, nach einer gewissen, zurzeit angenommenen chemischen Einteilung der Pflanzen gewählt waren. Diese Rohfasern stellen also, wie schon erwähnt, den unverdaulichen Bestandteil der betreffenden Ausgangsmaterialien dar und enthalten neben der wahren Zellulose die Lignine, Spuren von Pentosanen und das Kutin. Die Zerlegung der pflanzlichen Membranen in diese einzelnen Bestandteile gründete sich auf ihre ganz verschiedenen Eigenschaften:

1. Zellulose, bekanntlich ein *Hexosan* ( $C_6H_{10}O_5$ ), kommt in drei Modifikationen in den Pflanzen vor. Ein Teil ist verhältnismäßig leicht löslich, nämlich schon im Wasser unter Druck (1 bis 2 Atm.), 1 prozentiger Pepsinsalzsäurelösung und Diastaselösung. Dieser Teil der Zellulose ist also leicht zu verzuckern und leicht verdaulich. Ein weiterer Teil der Zellulose löst sich bei Behandlung der Substanz mit verdünnten Säuren unter Druck, er löst sich auch in Glyzerin, das 2% Schwefelsäure enthält, beim Dämpfen bei 3 Atm. Druck, das sind etwa 137°. Ein dritter und letzter Teil widersteht all diesen Formen der Hydrolyse und wurde von uns oder allgemein als „wahre Zellulose“ bezeichnet. Absolut widerstandsfähig gegen Hydrolyse ist auch dieser Teil der Zellulose nicht,

vielmehr gelingt es leicht, ihn in Lösung zu bringen, in *Chlorzink-Salzsäure* (1 + 2), 72 prozentiger *Schwefelsäure* oder 41 prozentiger *Salzsäure* (spezifisches Gewicht 1,21). Er ist auch mit verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen, aber unter Anwendung eines sehr hohen Druckes, nämlich etwa 7–10 Atm. und einer Dämpfzeit von 4–8 Stunden.

2. Neben den *Hexosanen* enthalten die Pflanzen fast durchweg mehr oder minder große Mengen von *Pentosanen*, dem Anhydrid einer *Pentose* ( $C_5H_4O_8$ ). Diese Pentosane verhalten sich in ihrer Gesamtheit ganz ähnlich den Hexosanen, nur sind sie nicht so widerstandsfähig, so daß die der wahren Zellulose entsprechende Gruppe bei den Pentosanen fast allgemein fehlt.

3. Neben den normalen Hexosanen und Pentosanen, deren Kohlenstoffgehalt 44,44 bzw. 45,5 % beträgt, enthalten die Pflanzen noch mehr oder minder beträchtliche Mengen von Verbindungen, deren Kohlenstoffgehalt höher liegt. Es gelingt durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in ammoniakalischer Lösung dieser kohlenstoffreicheren Verbindungen aus der Pflanzenmembran zu entfernen, und es ergibt sich, daß sich aus einem von diesen Stoffen befreiten Zelluloserückstand keine Alkylgruppen abspalten lassen, während, wenn diese Stoffe noch in der Membran sind, bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure reichliche Mengen von Alkylgruppen, hauptsächlich Methylgruppen, abgespalten werden. Aus diesen abgespaltenen Methylgruppen werden, wie schon erwähnt, nach Benedikt und Bamberger die sogenannten Methylzahlen berechnet. Es ergibt sich nun, daß diese Methylzahlen um so höher sind, je kohlenstoffreicher jene Bestandteile der Zellmembran sind, die wir als Lignin bezeichnen. Je niedriger die Methylzahlen sind, desto näher kommen die Lignine in ihrem Kohlenstoffgehalt den normalen Hexosanen und Pentosanen. Weiter ist mehrfach ermittelt worden, daß die Methylzahlen mit dem Alter der Pflanzen zunehmen. Aus all diesen Beobachtungen und Erfahrungstatsachen kann mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß die Lignine alkylierte Derivate der normalen Hexosane und Pentosane sind, denn andere Grundstoffe stehen ja zur Bildung dieser Verbindungen nicht zur Verfügung.

Auch bei den Ligninen können wir jene drei Kondensationsstufen unterscheiden. Ein Teil ist ziemlich leicht löslich, ein zweiter etwas schwerer, während der Hauptteil, der gerade die kohlenstoffreichen Lignine umfaßt, der Hydrolyse überhaupt nicht zugänglich ist, wohl aber, wie bereits betont, der Oxydation.

Daß die Lignine sich nicht nur von den Hexosanen, sondern auch teilweise von den Pentosanen ableiten, geht

daraus hervor, daß die Methylzahl einer Substanz zurückgeht, wenn aus ihr durch Destillation mit Salzsäure die Pentosane als Furfurol herausdestilliert sind.

Weder der Oxydation noch der Hydrolyse zugänglich sind Kutin und Suberin, das sind wachsartige Ester vom Kohlenstoffgehalt von 68—74 %, die sich dadurch voneinander unterscheiden, daß das Kutin verseifbar ist, das Suberin dagegen nicht. Beide Stoffe haben augenscheinlich die Aufgabe, den Pflanzen als Schutz nach außen zu dienen, denn sie finden sich hauptsächlich in den äußeren Zellschichten, der Epidermis oder Rinde, während im Kernholz kaum Spuren davon enthalten sind.

Auf Grund dieses verschiedenartigen chemischen Verhaltens der einzelnen Bestandteile der Zellmembran ergibt sich nun zum Zweck ihrer Trennung und Einzelbestimmung folgendes Schema:

1. Wir stellen die Rohfaser nach J. König dar, d. h., wir entfernen alle die leichthydrolysierbaren Modifikationen der Zellulose, des Lignins und der Pentosane. Wir erhalten dann den Rückstand, die Rohfaser, die besteht aus der wahren Zellulose, der Hauptmenge des Lignins und dem Kutin oder Suberin.

2. Diese Rohfaser werden wir je nachdem, was wir gewinnen wollen, verschieden behandeln müssen. Wollen wir Zellulose haben, so oxydieren wir mit Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung, wodurch die Lignine in Lösung gehen. Zurück bleibt die reine Zellulose, mehr oder weniger verunreinigt allerdings durch das Kutin. Wollen wir Lignin gewinnen, so behandeln wir die Rohfaser mit 72 prozentiger Schwefelsäure oder 41 prozentiger Salzsäure, es löst sich die Zellulose und das Lignin bleibt zurück, natürlich ebenfalls wieder verunreinigt durch etwa vorhandenes Kutin. Wollen wir Kutin gewinnen, so vereinigen wir beide Verfahren in beliebiger Reihenfolge.

Da sich im allgemeinen Kutin im Vergleich zu den anderen Bestandteilen nur in sehr geringen Mengen in Pflanzenmembranen findet, so müßte der Rückstand bei der Schwefelsäurebehandlung der durch Oxydation entfernten, durch Differenz bestimmten Ligninmengen gleichkommen, doch traf diese Voraussetzung nicht ein, vielmehr waren die durch Oxydation erhaltenen Werte stets höher, als die durch Schwefelsäure gefundenen. Da sich aber in der Rohfaser nur die drei genannten Stoffe finden, so war diese zutage getretene Unstimmigkeit nur dadurch zu erklären, daß durch die Schwefelsäure gewisse Mengen der Lignine gelöst waren. Andererseits

ließe sich dagegen sagen, die Lignine sind nicht vollständig oxydiert, daß das aber der Fall war, wurde stets unter dem Mikroskop durch die Farbenreaktion mit Jod und Schwefelsäure, welche die Lignine dunkelgelb färben, kontrolliert. Außerdem gaben in allen Fällen, in denen nachgeprüft wurde, die Rückstände keine Methylzahlen mehr, d. h., Lignine waren nicht mehr vorhanden.

Da ferner bei der Behandlung mit 72prozentiger Schwefelsäure die Filtrate farblos waren, so konnten die von den gewöhnlich dunkelbraun gefärbten Ligninen gelösten Anteile nur farblos sein, und unter Zugrundelegung dieser Annahme war die anfängliche Differenz zu erklären.

Um diese Verhältnisse klarer zu machen, haben wir versucht, die Zusammensetzung der pflanzlichen Membran schematisch darzustellen, wobei betont sei, daß es sich vorläufig nur um ein Schema handelt, daß also die rechnerisch richtige Verteilung der einzelnen Bestandteile noch nicht vorgenommen ist. Unter Zugrundelegung früherer Untersuchungsergebnisse über die Löslichkeit einzelner Anteile der pflanzlichen Membran und unter Benutzung der sich für einen gewissen Teil eingebürgerten Bezeichnung „Hemizellulose“, haben wir eine neue Einteilung in Proto-, Hemi- und Orthoverbindungen vorgenommen, um demnach zu unterscheiden:

Proto-Lignine,	Proto-Zellulose,	Proto-Pentosane,
Hemi-        „	Hemi-        „	Hemi-        „
Ortho-       „	Ortho-       „	Ortho-       „

die sich durch ihren verschiedenen Löslichkeitsgrad unterscheiden. (Siehe Bild 1 S. 80.)

Nach diesem ausgeführten Schema sind die Untersuchungsmaterialien verarbeitet auf den durch das Rohfaserverfahren gelösten Anteil und den Rückstand, die Rohfaser, die ihrerseits wieder in ihre einzelnen Bestandteile zerlegt wurde. Bei diesen Arbeiten haben sowohl die Rohfaser als solche, als auch die Orthozellulose, die Lignine und das Kutin in den meisten Fällen, mit geringer Ausnahme derjenigen, bei denen durch das Trocknen der ursprünglichen Materialien die Membran ganz zusammengesintert war, so deutlich die Struktur ganzer Membranpartien oder ihrer einzelnen Schichten gezeigt, daß sie photographisch festgehalten werden konnten. Ich bin in der Lage, die Wiedergabe der einzelnen Produkte Ihnen in Lichtbildern vorzuführen, doch die Menge derselben würde zu viel Zeit in Anspruch nehmen, und möchte ich Ihnen daher den größeren Teil derselben durch Photographien ersetzen,

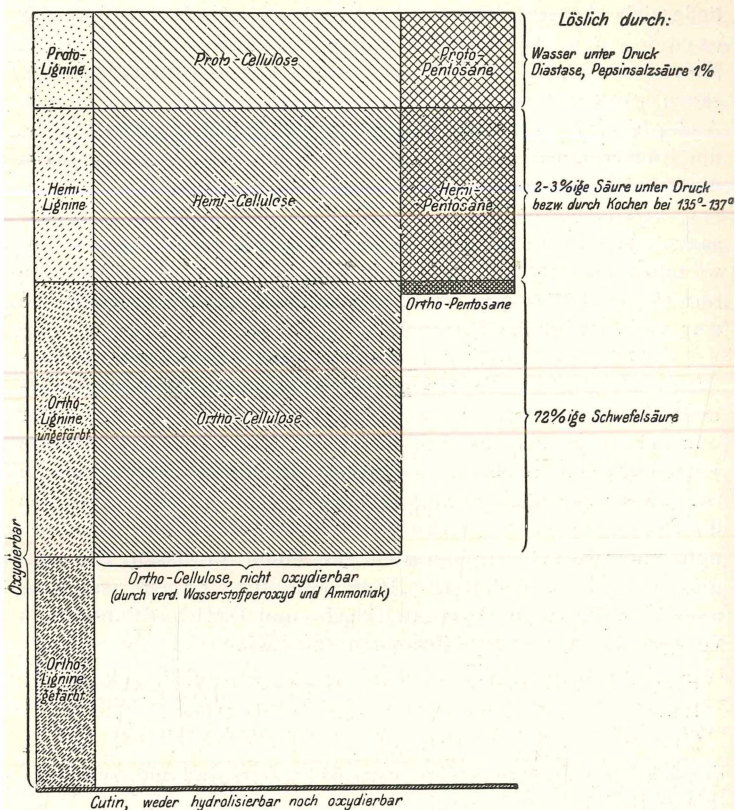


Bild 1. Schematische Darstellung.

welche mit den nötigen Erklärungen versehen sind, und welche ich freundlichst weiterzureichen bitte<sup>1)</sup>).

Diese auffallenden Ergebnisse stellen uns vor die viel umstrittene Frage:

„Wie haben wir uns das Vorkommen der Zellulose und ihrer Inkrusten in der pflanzlichen Membran vorzustellen?“

Über das natürliche Vorkommen der Zellulose und der Inkrusten stehen sich zwei Ansichten gegenüber, und zwar:

1. die Zellulose als solche findet sich nur in einer Form in den Pflanzen und neben und zwischen ihr

1) Mikrophotographien siehe in der 1914 erscheinenden Dissertation.

die aus ihr entstehenden Inkrusten und anderen Bestandteile,

2. die Zellulose findet sich in den Pflanzen nicht als reine Zellulose, sondern in chemischer esterartiger Verbindung mit den Inkrusten.

Nach dieser letzten Ansicht unterscheiden Croß und Bevan verschiedene Zellulosearten, Baumwoll-, Jute- und Strohzellulose, Francis, Beltzer und Persoz und mit ihnen Hoppe-Seyler und G. Schwalbe einfache oder Baumwollzellulose und zusammengesetzte Zellulosen, je nach der in esterartiger Bindung vorhandenen Säure z. B. der Ligninsäure, Pektin- oder Schleimstoffe, Phelon- oder Stearokutin- und Oleokutinsäure die Ligno-, Pekto-, Muko-, Adipo- und Kutozellulosen.

Nach dieser zurzeit geltenden, in chemischer Hinsicht sehr bequemen wenn auch etwas gewaltsamen Einteilung der Pflanzen ist die Auswahl unserer Untersuchungsmaterialien getroffen, um an Hand unserer Ergebnisse späterhin zu zeigen, daß diese Einteilung nicht mehr zu halten ist. Um sich von dieser Vorstellung einer vollständigen chemischen Bindung der Zellulose mit der Nichtzellulose, den sogenannten Inkrusten, frei zu machen, vielmehr die erste Ansicht, daß die Zellulose frei und neben ihr die Inkrusten vorkommen, anzunehmen, muß man auf die Entstehung der Membran zurückgehen.

Es sind im Laufe der Zeit verschiedene Theorien über den Aufbau der Zellmembran aufgestellt. Die zwar älteste, aber für alle anderen Forschungen grundlegende und bedeutungsvollste ist die Hypothese von Nägeli. Nach dieser Hypothese sollen bekanntlich die einzelnen Bausteine der Membran aus winzigen, mikroskopisch nicht sichtbaren Teilen oder Molekülkomplexen, den Mizellen, bestehen, von polyedrischer Form, in trockenem Zustande der Membran lückenlos aneinanderschließend. Bei Zutritt von Wasser werden diese Mizellen auseinander gedrängt, indem sich jede einzelne Mizelle mit einer Wasserhülle umgibt, welcher Vorgang so lang fortschreitet, bis der Druck der Wasserhüllen der Kohäsionskraft der Mizellen gleichkommt.

Wie nun das Wachstum der Zellhaut vor sich gehe, ob neugebildete Elemente innerhalb der vorhandenen entstehen oder doch zwischen die alten geschoben werden sollten, d. h., durch Intussuszeption, oder aber ob lediglich eine äußere Anlagerung neuer Stoffe, d. h., ein Wachstum durch Apposition stattfände, ist lang bestritten und oft einseitig beantwortet worden. Die ersten klaren Anschauungen über die molekularen Prozesse der Wachstumsvorgänge von Nägeli

über Bildung der Stärkekörner beruhen zwar auf der unrichtigen Voraussetzung, daß das Wachstum derselben lediglich durch Intussuszeption vor sich gehe, was später von A. Schimper und A. Meyer widerlegt wurde, nach deren Feststellungen in den meisten Fällen ein Wachstum der Stärkekörner durch Apposition stattfindet. Nach der angegebenen Auffassung nahm Nägeli auch für die Zellhaut im allgemeinen Wachstum durch Intussuszeption an. Spätere Forscher, unter anderen Schmitz, Klebs, Noll, Wortmann und Wiesner kamen zu der gerade entgegengesetzten Anschauung, daß das Wachstum lediglich durch Apposition vor sich gehe, welche Ansicht in neuerer Zeit widerlegt ist, namentlich von Correns und Straßburger, so daß die heutige Ansicht dahin geht, daß das Wachstum der Membran verschieden sei, in den meisten Fällen wohl durch Intussuszeption, aber auch nicht selten durch Apposition oder durch eine Kombination beider geschehe.

Nach Nägeli und Schwendener und später von Correns nachgeprüft und sichergestellt beruhen Streifung und Schichtung der Membran auf einem Wassergehaltsunterschied der verschiedenen Schichten. Die helleren Schichten sind wasserreicher und weicher als die dunkleren, wasserärmeren und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähigeren Schichten.

Durch Mazeration mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure fand Correns nur eine Lockerung der dunkleren Schichten, keine Lösung, so daß zur Trennung der verschiedenen Schichten noch ein gewisser Druck nötig war. Hieraus folgert Correns:

„Die Lockerung kann nur in zwiefacher Weise vor sich gehend gedacht werden, einmal so, daß aus der Masse der dunkleren Streifen eine Substanz herausgelöst wird, wobei ein erhaltenbleibendes Gerüst aus weniger oder nicht angegriffener Substanz — die mit derjenigen der helleren Streifen identisch sein könnte — die Verbindung der letzteren übernehmen würde oder in der Weise, daß die Masse der dunkleren Streifen, aus leichter angreifbarer Substanz bestehend, in ihrer Gesamtheit von dem Mazerationsmittel aufgelockert, verquellen würde.“

Durch das Schulzesche Mazerationsgemisch soll aber nach C. Correns in Übereinstimmung mit Hofmeister-Insterburg nicht nur Lignin gelöst, sondern auch die Zellulose mit angegriffen werden, und darnach könnte die Substanz der dunkleren Schichten entweder als verschiedene chemische Individuen oder als physikalische Modifikationen einer oder mehrerer Substanzen aufgefaßt werden. Ausgehend von der

Mizellartheorie Nägelis, nach der die wasserreicheren, weicheren Schichten aus kleineren, leichter angreifbaren Mizellen bestehend zu denken seien, die rascher gelöst würden als die größeren Mizellen der wasserärmeren, dichteren Schichten, schließt sich C. Correns auf Grund weiterer Erklärungen über die Streifung letzter Ansicht an.

Nach einer anderen Zellhauttheorie von Wiesner besteht die Zellmembran aus kleinen quellungsfähigen Körpern, den Dermatosomen, die durch Bindesubstanz zusammengehalten werden. Auf Grund der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der einzelnen Membranpartien gegen chemische Einwirkungen kam Wiesner zu der Ansicht, daß die Streifung und Schichtung der Membran auf chemischen Differenzen beruhe, und aus demselben Grunde zerfiele die Membran beim Karbonisieren zuerst in Fibrillen und diese dann in die Dermatosomen.

Diese Ansicht Wiesners widerlegt Correns so entscheidend, daß es sich erübrigt, die Zellhauttheorie Wiesners mit heranzuziehen.

Nach einer vergrößerten, schematischen Darstellung der Mizellen nach Nägeli würden dieselben ein lückenloses Netzwerk bilden (Bild 2).

Nimmt man nun an, Neubildungen schieben sich einzeln hier und da zwischen die Mizellen, und dieser Vorgang wiederhole sich des öfteren, so kann man sich vorstellen, daß nach gewisser Zeit die einzelnen Mizellen durch einen geschlossenen Ring von Neubildungen voneinander getrennt werden (Bild 3).

Ob diese neuen Einschiebungen dieselben physikalischen wie chemischen Eigenschaften haben, wie die ursprünglichen Mizellen, sei einstweilen unberücksichtigt. Andererseits kann man sich vorstellen, daß statt neuer Einlagerungen anfangs auch hier und da vereinzelt Mizellen selbst verändert werden und andere Eigenschaften annehmen. Bei Wiederholung dieses Vorganges kann ein Netzwerk von abwechselnd chemisch veränderten und ursprünglich erhalten gebliebenen Mizellen entstehen (Bild 4).

Gelingt es nun, entweder die neuen Einlagerungen von den Mizellen oder die chemisch umgewandelten Mizellen von den in ursprünglicher Form erhalten gebliebenen durch Lösen mittels irgend eines Reagens zu trennen oder umgekehrt, so ergeben sich als Rückstände die verschiedensten Gebilde und zwar einmal anscheinend locker liegende Mizellen (Bild 5), das andere Mal das geschlossene Gerüst der neuen Einschiebungen (Bild 6). Oder nach der zweiten Auffassung jedesmal ein



lockeres Gerüst, sei es von umgewandelten (Bild 8) oder von ursprünglich erhaltenen Mizellen (Bild 7).

Diese letzte Darstellung erweckt den Anschein, als ob einmal das Gerüst der in ursprünglicher Form erhalten gebliebenen Mizellen, das andere Mal die dazugehörige Füllung von umgewandelten Mizellen nicht zusammenhängen, und die

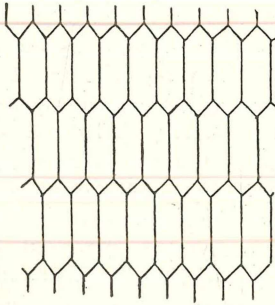


Bild 2. Mizellen in der trockenen Membran.

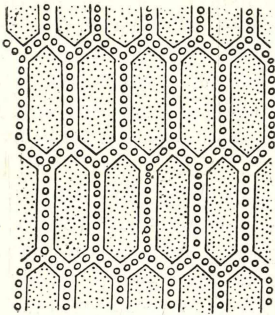


Bild 3. Mizellen mit neuen Einlagerungen.

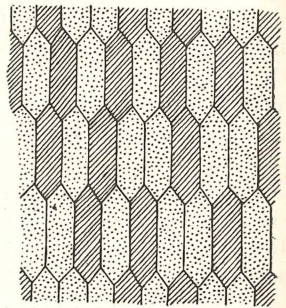


Bild 4. Mizellen z. T. selbst chemisch umgewandelt (schraffiert). Alte Mizellen punktiert.

Bild 2—8. Vergrößerte schematische Darstellung

Membran daher auseinanderfallen müßte. Es läßt sich aber diese schematische Darstellung in der Ebene des Papiers nicht anders wiedergeben, man muß sich vielmehr vorstellen, daß die Verbindungen der einzelnen Mizellen in den Flächen des Raumes, also vor und hinter der Ebene des Papiers liegen. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen

gewinnt auch diese letzte auf den ersten Blick etwas unwahrscheinliche Darstellung an Deutlichkeit. Überträgt man diese Ausführungen auf größere Zellkomplexe, die in allen drei Flächen des Raumes liegen, so ist es denkbar, daß bei der an und für sich mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Grösse der Mizellen infolge des Verschwindens einer großen Anzahl der-

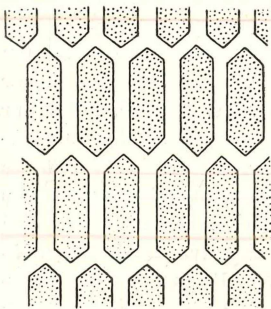


Bild 5. Mizellen nach Fortnahme der Einlagerungen.

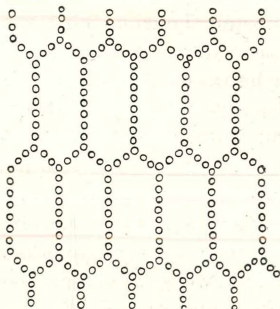


Bild 6. Einlagerungen nach Fortnahme der Mizellen.

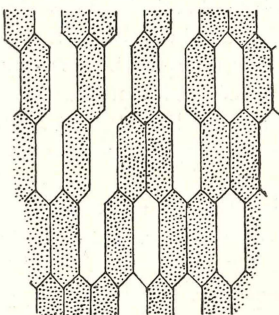


Bild 7. Mizellen nach Fortnahme der umgewandelten Mizellen.

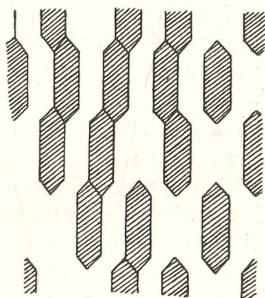


Bild 8. Umgewandelte Mizellen nach Fortnahme der ursprünglich erhalten gebliebenen Mizellen.

der Mizellen und ihrer Umwandlungen nach Nägeli.

selben wohl eine Lockerung und Aufhellung einer sonst stark verdichteten Membran eintreten kann. Stellt man sich weiterhin vor, daß die Einführung neuer Stoffe oder die Umwandlung der einzelnen Mizellen in bestimmten Teilen der geschlossenen Membran stärker vor sich gegangen wäre, als in anderen, so müßten diese Stellen durch das Reagens stärker angegriffen

und gelockert werden, und es könnte dadurch eine Schichtung der Membran hervortreten und bei noch weiter gegangener Umwandlung nur noch eine zarte Struktur der ursprünglich dichten Membran übrigbleiben.

Der Mizellartheorie Nägelis steht neuerdings eine andere Auffassung gegenüber. Nach Bütschli haben in quellbaren Körpern, so im Protoplasma und in Zellmembranen, die kleinsten Teilchen eine wabige Struktur, bei der der Durchmesser der einzelnen im Durchschnitt gleich großen Waben  $1\ \mu$  betragen soll. Der Inhalt der Waben bestehe aus einer wässerigen Lösung des quellbaren Körpers, was aber bei der Grundmasse der Membran, der Zellulose, wohl nicht der Fall sein dürfte. Bei Zufuhr von Wasser sollen auch die Wabenwände selbst Wasser aufnehmen, welchen Vorgang Bütschli als chemischen Prozeß, als eine Hydratbildung, ansieht.

Die rein physikalische Wasseraufnahme nach Nägelis Ansicht wäre wohl auf die Wabentheorie Bütschlis zu übertragen und ebenso die Bildung neuer Substanz zwischen den einzelnen Waben oder eine stellenweise chemische Umwandlung der letzteren selbst.

Es ließe sich also eine teilweise chemische Veränderung der ursprünglichen Membran mit der einen wie mit der anderen Theorie wohl vereinigen, dagegen eine vollständige Umwandlung in eine neue chemische Verbindung nicht, da in diesem Falle bei der oben erwähnten Behandlung mit einem geeigneten Reagens die ganze Membran verschwinden müßte.

Jede junge Zellmembran besteht aus Zellulose, aus der im Laufe des Wachstums der Pflanze zum Teil andere Stoffe gebildet werden.

Auf Grund der jahrzehntelangen Untersuchungen von J. König und Mitarbeitern wissen wir, daß von den in pflanzlichen Geweben vorkommenden Inkrusten die Lignine aus der Zellulose durch Einlagerung von Methylgruppen entstehen. Es müssen sich daher, entsprechend den obigen Darlegungen über die verschiedenen Zellhauttheorien, diese Neubildungen, die Lignine, zwischen und neben der nicht verwandelten Zellulose finden, ohne mit dieser in chemischem Zusammenhange zu stehen. Eine absolut scharfe Trennung, hier nur reine Zellulose, da fertig gebildetes Lignin, ist natürlich nicht zu machen, denn in allen Pflanzenteilen finden sich Urzellulose, Lignin und Übergangsformen von noch nicht hoch methylierter Zellulose, denn man hat sich vorzustellen, daß bei der Überführung der Zellulose ( $C_6H_{10}O_5$  mit 44,44 % C), in einen Körper von min-

destens  $C_6H_6(CH_3)_4O_5 = \text{Lignin}$  mit 55,00% C die Aufnahme der vier Methylgruppen allmählich erfolgt.

Wenn man nun die Zerlegung der Membran kurz formulieren wollte, entweder bei Fortnahme der ursprünglichen Zellulose unter Hinterlassung der umgewandelten Zellulose, = Lignin, oder bei umgekehrten Vorgänge, so wäre z. B. die Membran des Holzes:

$$\begin{aligned} \text{Urzellulose} &= \text{Restzellulose} + \text{Lignin} \\ &= \text{Holz} = (\text{Lignozellulose}), \end{aligned}$$

und je nach der Behandlung wären die Rückstände verschieden.

Während nach diesen Ausführungen nur eine Form der Zellulose angenommen wird, stellen, wie schon erwähnt, Croß und Bevan und andere mehrere Arten von Zellulose auf, und darnach soll die Zellulose des Holzes eine andere sein als die des Strohes, des Hanfes oder der Jute, unterschieden durch einen wechselnden Kohlenstoffgehalt.

Es müßte demnach beispielsweise die Zellulose des Holzes bei der oben angedeuteten Behandlung ganz verschwinden. Dem aber widerspricht das mikroskopische Bild, denn wir haben beim Holz nach Entfernung der Lignozellulose, wenn ich diesen Ausdruck gebrauchen darf, stets die Struktur des Holzes, wenn auch nur zart, wiedergefunden, mit Jod und Schwefelsäure deutlich die Blaufärbung gebend.

Eine chemische Veränderung der Urzellulose findet also statt, der springende Punkt ist aber der, daß die Umwandlung allmählich und nur stets teilweise vor sich geht, daß sich dabei eine neue, selbständige chemische Verbindung bildet, und daß sich neben dieser immer gewisse Mengen der ursprünglichen Zellulose finden, auch bei ganz alten Pflanzenteilen. Infolge dieser allmählichen Veränderung müssen die Zellulose und ihre Umwandlungen, die sogenannten Inkrusten, ineinandergreifen, sich gegenseitig umschließen und durchwachsen sein.

Als einen Beweis dieser unserer Auffassung gegenüber der Annahme der vollständigen Umwandlung der Zellulose in esterartige Verbindungen glaube ich die Tatsache anführen zu können, daß bei allen unseren Untersuchungsmaterialien die einzelnen Zerlegungsprodukte die ursprüngliche Struktur der Membran zeigten, und verweise ich an dieser Stelle auf die photographischen Wiedergaben, die trotz der energischen Behandlung der an sich schon zarten Membranen deren volle Struktur aufweisen.

Wenn wir von dieser botanischen Exkursion nun wieder zur Chemie der Zellmembran zurückkehren, so ist wohl klar, daß unsere Auffassung, nach welcher die ursprüngliche Membran teilweise verändert wird, teilweise aber immer noch aus ihrem Urmaterial, der reinen Zellulose, besteht, sich mit den Theorien von Bütschli oder von Nägeli wohl vereinigen läßt.

Wie steht es aber nun mit jener anderen vorhin besprochenen Auffassung, nach welcher nur die Baumwolle reine Zellulose enthalten soll, während die Zellulose in den Zellmembranen aller anderen Pflanzen nicht als reine Zellulose, sondern nur verestert mit anderen Stoffen vorkommen soll?

Meine Herren! Diese Auffassung ist zwar sehr bequem, denn sie erspart es dem Chemiker und Physiologen, reine Zellulose aus Holz, Stroh oder Gras usw. mit Hilfe des kombinierten Hydrolisations- und Oxydationsverfahrens darzustellen, er hat es nur nötig, auf irgendeine Weise, meist nur mittels Oxydation, einen weißen Rückstand zu gewinnen, und wenn sich bei näherer Untersuchung nun ergibt, daß dieser Rückstand sich ganz anders verhält als die Idealform der Zellulose, wie sie in der Baumwolle vorliegt, dann heißt es einfach:

Ja, die Zellulose aus Holz oder Stroh oder Jute ist eben anders zusammengesetzt. Man gibt dem Rückstand einen Namen:

Ligno- oder Pekto-, Muko-, Kuto- oder Adipo-Zellulose, und damit ist man weiterer Sorgen, wie er zerlegt oder gereinigt werden könnte, überhoben.

In die Theorien von Bütschli und Nägeli fügt sich diese Auffassung von der Existenz zusammengesetzter Zellulosen absolut nicht ein. Am schlagendsten ist die Anschauung aber dadurch widerlegt, daß wir, wie Sie an den Bildern gesehen haben, der Zellmembran mit Leichtigkeit einen oder mehrere ihrer Bestandteile entziehen können, ohne daß die Struktur der Zellmembran dabei zerstört wird. Meine Herren! das wäre ja gar nicht möglich, wenn eine einheitliche chemische Verbindung vorgelegen hätte. Die chemische Zerlegung dieser Verbindung hätte doch selbstverständlich die physikalische Zerstörung ihrer Form zur Folge haben müssen.

Daß ist aber nicht der Fall, also ist erwiesen, daß die einzelnen Bestandteile der Zellmembran, die Zellulose, die Lignine, die Pentosane in all ihren Entwicklungs- und Kondensationsstufen, die wir als Proto-, Hemi- und Orthomodifi-

kationen unterschieden haben, nicht miteinander chemisch verbunden sind, sondern physikalisch gemengt, einander innig durchdringend und durchwachsend nebeneinander vorkommen.

Schon früher, 1877, hat R. Sacchse das vermutet, was wir heute bestätigt finden. Er vergleicht die chemischen Verhältnisse der Zellmembran mit einer Metallegierung. J. König hat einen etwas glücklicheren Vergleich gewählt, indem er darauf hinweist, daß die Verhältnisse in der Zellmembran in der gegenseitigen Durchwachsung ähnlich sind, wie in den Knochen Leim und Kalkphosphat einander durchdringen.

Mit Zahlenmaterial, wieviel von den Proto-, Hemi- und Orthogruppen in den Pflanzen vorhanden sind, will ich Sie nicht belästigen, sondern dasselbe weiteren schriftlichen Mitteilungen vorbehalten.

Eins möchte ich aber noch erwähnen, daß nämlich die wissenschaftliche Ergründung der Verhältnisse der einzelnen Stoffklassen, aus denen sich die Zellmembran zusammensetzt, auch schon zu einem sehr bedeutsamen praktischen Ergebnis geführt hat.

Es ist Herrn Geheimrat König gelungen, unter Anwendung zweckmäßig gewählter Hydrolyse und Oxydation ein Verfahren zu finden, das in der Technik zur Gewinnung von reiner Zellulose aus allen möglichen Stoffen, Holz oder Gepinstfasern, vorzüglich brauchbar ist. Das Verfahren ist bereits patentiert und hat in Kreisen der Zellulosefabrikanten großes Aufsehen erregt. Sehr bedeutsam ist es, daß nach diesem neuen Verfahren absolut keine lästigen oder gar schädlichen Ablaugen entstehen, wie es nach den bisher üblichen Natron- und Sufitverfahren der Fall ist. Es können vielmehr die hydrolisierten Proto- und Hemistoffe als Viehfutter verwendet werden, denn es sind ja nahrhafte Zuckerarten aus ihnen entstanden.

Wenn auch zwar viele bisher unbeantwortet gewesene Fragen auf dem Gebiet der Zellulosechemie dank der unermüdeten und erfolgreichen Forschertätigkeit J. Königs ihre Lösung gefunden haben, so liegt auf diesem Gebiet doch manches noch im Dunkeln.

Ich glaube mich mit Ihnen eins zu wissen, meine Herren, wenn ich in diesen Tagen, wo es Herrn Geheimrat König vergönnt ist, in voller Rüstigkeit und Frische seinen 70. Geburtstag zu feiern, dem Wunsche Ausdruck verleihe, daß ihm weitere Erfolge beschieden sein mögen, und daß er zur Lösung jener Fragen, ich denke beispielsweise an die Frage der Zu-

sammensetzung und Konstitution des Lignins, daß er zur Lösung dieser Fragen weiterhin beitragen möge.

3. Herr K. Busz:

### Über Phenakit aus der Schweiz.

In der Schweiz ist Phenakit bisher nur sehr selten gefunden worden. Zuerst berichtet darüber Websky<sup>1)</sup>. Ihm lag eine im Jahre 1881 gefundene Gruppe vor von zwei prismatischen Krystallen, von 12 und 14 mm Länge bei 4—5 mm Dicke, die mit Chlorit verwachsen und durch eingeschlossene Chloritschuppen verunreinigt waren. Die Begrenzung der Krystalle wurde in der Prismenzone durch die der c-Axe parallel gestreiften Flächen von  $\infty R$  ( $10\bar{1}0$ ) und  $\infty P2$  ( $11\bar{2}0$ ) gebildet. Als Endigung wurden beobachtet  $+R$  ( $10\bar{1}1$ ) mit einem Kantenwinkel von  $116^\circ 32'$ ,  $-\frac{1}{2}R$  ( $01\bar{1}2$ ) in vizinale Rhomboeder dritter Ordnung übergehend,  $\frac{+R3}{2}$  ( $21\bar{3}1$ ) nach  $+R$  in vizinale Flächen übergehend und  $\frac{-\frac{1}{2}3R}{2}$  ( $12\bar{3}2$ ), welches die größten Flächen der Endigungen bildet. Der genauere Fundort dieser Krystalle ist nicht bekannt geworden.

Über zwei weitere Funde berichtet G. Seligmann<sup>2)</sup>. Der erste Fund bestand aus einem 3 cm langen und 8 cm dicken Krystall, als dessen Herkunft die Gegend von Reckingen im Rhonetale, zwischen Müllerbine und Wiles angegeben wird. Der Krystall ist von lichtgelblicher Farbe und durchsichtig, wo er nicht von Chlorit durchwachsen ist. Die Ausbildungsweise ist, wie bei dem obigen Vorkommen, prismatisch durch  $\infty R$  ( $10\bar{1}0$ ),  $\infty P2$  ( $11\bar{2}0$ ) und an der Spitze treten auf  $R$  ( $10\bar{1}1$ ),  $\frac{\frac{2}{3}P2}{2}$  ( $11\bar{2}3$ ),  $\frac{R3}{2}$  ( $21\bar{3}1$ ) und  $\frac{-\frac{1}{2}R3}{2}$  ( $12\bar{3}2$ ), an die Stelle von  $-\frac{1}{2}R$  ( $01\bar{1}2$ ) treten, wie bei den von Websky beschriebenen Krystallen, vizinale Flächen.

Bei der Beschreibung dieses Fundortes erwähnte Seligmann auch in der Sammlung in Genf befindliche Krystalle

1) M. Websky, Über das Vorkommen von Phenakit in der Schweiz; Neues Jahrb. f. Mineral. etc. 1882, I 207—218 mit Tafel VI.

2) G. Seligmann, Phenakit von Reckingen im Wallis; Verhandlungen des naturhistorischen Vereins von Rheinl. und Westf. Bd. 40, 1883; Corr.-Bl. 106—107 und: Phenakitkrystall aus dem Gehrental im ob. Wallis; Sitzungsber. der nieder-rhein. Ges. für Natur- und Heilk. in Bonn Bd. 42, 1885, 168—170.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [70](#)

Autor(en)/Author(s): Rump E.

Artikel/Article: [Über die Konstitution der pflanzlichen Zellmembran. B068-B090](#)



