

Molekulargewichts-Bestimmungen.

0.300 g Diphenylamin (in 10 ccm CCl_4): — 64 Teile entspr. $M = 165$ (ber. Mol.-Gew. 169).

0.300 g Hexachlor-äthan (in 10 ccm CCl_4): — 49 Teile entspr. $M = 235$ (ber. Mol.-Gew. 236.7).

359. Erich Schmidt und Günther Malyoth: Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten (V.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 13. September 1924.)

Schon mehrfach wurde mitgeteilt¹⁾, daß die pflanzlichen Zellmembranen der höheren Pilze, Archegoniaten sowie Phanerogamen durch wäßriges Chlordioxyd und nachfolgende Behandlung mit Natriumsulfit-Lösung in Inkrusten und Skelettsubstanzen zerlegt werden. Die so dargestellten Skelettsubstanzen verhalten sich gegenüber Chlordioxyd- und Natriumsulfit-Lösungen bestimmter Konzentrationen indifferent, eine Tatsache, die es ermöglicht, einerseits Skelettsubstanzen inkrustenfrei darzustellen, andererseits Skelettsubstanzen wie Inkrusten analytisch einwandfrei zu definieren.

Gemäß dem früher angegebenen Schema²⁾ ist in der pflanzlichen Zellmembran der eine Teil der Hemicellulosen und Pentosane an Chitin bzw. Cellulose, der andere Teil an den von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteil gebunden. Die Frage nach der Verteilung dieser Polysaccharide, ob zur Skelettsubstanz oder Inkruste gehörig, machte es notwendig, erneut zu prüfen, ob das angegebene Chlordioxyd-Verfahren es ermöglicht, völlig unangegriffene Skelettsubstanzen zu gewinnen. Bei dieser Untersuchung fanden die den Aufschluß begleitenden Nebenreaktionen eingehende Berücksichtigung.

Gestützt auf den maßanalytisch erbrachten Nachweis, daß Polysaccharide und die sie aufbauenden Zucker sich mit $\frac{1}{50}$ -Chlordioxyd nicht umsetzen, wurde daher zum Aufschluß pflanzlicher Zellmembranen $\frac{1}{50}$ -Chlordioxyd verwandt. Die so gewonnenen Skelettsubstanzen können demnach von Chlordioxyd nicht angegriffen worden sein. Abgekürzt werden diese als Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$ bezeichnet werden.

Auf derartige, maßanalytisch als inkrustenfrei gekennzeichnete Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$ wirken sowohl höhere Konzentrationen als $\frac{1}{50}$ (= 0.027-proz.) Chlordioxyd, wie auch 2-proz. Natriumsulfit — in Wechselwirkung, wie beim Aufschluß angewandt — nicht ein.

Die obere Grenze der Chlordioxyd-Konzentration, die auf Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$ innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$ einwirkt, wurde deshalb festgestellt, weil der Aufschluß größerer Mengen Pflanzenmaterials mittels $\frac{1}{50}$ -Chlordioxyds infolge der zu verarbeitenden großen Flüssigkeitsmengen unbequem durchzuführen ist.

Es ist bemerkenswert, daß eine Veränderung der Skelettsubstanz infolge Einwirkung von Chlordioxyd durch Wägung derselben, wie früher³⁾ angenommen wurde, ohne weiteres nicht nachgewiesen werden kann. Vielmehr

¹⁾ B. 54, 1860, 3241 [1921], 56, 23, 1438 [1923].

²⁾ B. 56, 25 [1923]. ³⁾ B. 56, 26 [1923].

kann ein Angriff durch Chlordioxyd erst nach Behandlung der Skelettsubstanz mit 2-proz. Natriumsulfit gravimetrisch ermittelt werden.

Die obere Grenze einer derartigen Chlordioxyd-Lösung, die in Wechselwirkung mit 2-proz. Natriumsulfit auf Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$ innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$ einwirkt, beträgt 0,3%. Zweckmäßig ist es daher, mit $\frac{1}{5}$ (= 0,27-proz.) Chlordioxyd aufzuschließen.

Außer Chlordioxyd und Natriumsulfit könnte noch die während des Aufschlusses aus dem Chlordioxyd sich bildende Chlorwasserstoffsäure mit der Zellmembran in Reaktion treten. Daher wurde die Wirkung verschiedener Konzentrationen sowohl von Chlorwasserstoffsäure, wie auch von Chlorwasserstoffsäure in Wechselwirkung mit 2-proz. Natriumsulfit, auf Skelettsubstanzen untersucht, und es ist festgestellt worden, daß erst eine 2-n. Chlorwasserstoffsäure hydrolysierende Eigenschaften besitzt. Die Säuremenge nun, die während des Aufschlusses mittels $\frac{1}{50}$ -Chlordioxyds entsteht — vorausgesetzt, daß sich alles Chlordioxyd in Chlorwasserstoffsäure umsetzt —, kann nicht mehr als 0,015% betragen und hat somit keine schädigende Wirkung auf Skelettsubstanzen ausgeübt.

Ferner ergibt sich aus dem analytisch einwandfreien Verhalten von $\frac{1}{2}$ -Chlorwasserstoffsäure nach Wechselwirkung mit 2-proz. Natriumsulfit auf Skelettsubstanzen $\frac{1}{50}$, daß 0,16-proz. Chlorwasserstoffsäure, ebenfalls in Wechselwirkung mit 2-proz. Natriumsulfit angewandt, keine hydrolysierende Wirkung ausübt. 0,16-proz. Chlorwasserstoffsäure entspricht aber derjenigen Säuremenge, die beim vollkommenen Zerfall 0,3-proz. Chlordioxyds entsteht, das, wie oben ausgeführt, die obere Konzentrationsgrenze beim Aufschluß darstellt⁴⁾. In vorliegender Arbeit wurde die Einwirkung von 0,3-proz. Chlordioxyd, 0,16-proz. Chlorwasserstoffsäure und 2-proz. Natriumsulfit auf empfindliche Skelettsubstanzen untersucht, obwohl genannte Reagenzien beim Aufschluß sich nur mit noch inkrustierten Skelettsubstanzen umsetzen können⁵⁾.

Berücksichtigt man diese Tatsache, so erscheint die Methode, pflanzliche Zellmembranen mit $\frac{1}{5}$ -Chlordioxyd und 2-proz. Natriumsulfit, in Wechselwirkung angewandt, aufzuschließen, nunmehr als vollkommen gesichert.

Vorliegende Untersuchungen wurden an der Skelettsubstanz von Fichte (*Picea excelsa*), Flachs (*Linum usitatissimum*) und vornehmlich von Buche (*Fagus silvatica*) ausgeführt, da deren Skelettsubstanz sich nach unseren Untersuchungen als besonders empfindlich erwiesen hat.

Beschreibung der Versuche.

I. Verhalten von Chlordioxyd- und Natriumsulfit-Lösung gegenüber Skelettsubstanzen.

Gemeinschaftlich mit E. Graumann⁶⁾ ist maßanalytisch nachgewiesen worden, daß Kohlenhydrate von $\frac{1}{200}$ -Chlordioxyd nicht angegriffen werden.

⁴⁾ Ebenso findet an Skelettsubstanzen, die mit 0,3-proz. Chlordioxyd und 0,16-proz. Chlorwasserstoffsäure gleichzeitig 96 Stdn. gelagert und nachträglich mit 2-proz. Natriumsulfit behandelt werden, keine Abnahme außerhalb der Fehlergrenze statt.

⁵⁾ Das Auftreten von Chlorwasserstoffsäure findet so lange statt, als noch Inkrusten vorhanden sind. Bei Abwesenheit derselben ist der Übergang 0,3-proz. Chlordioxyds in Chlorwasserstoffsäure während der Zeit des Aufschlusses gleich Null.

⁶⁾ B. 54, 1869 ff. [1921]; vergl. E. Schmidt u. K. Braunsdorf, B. 55, 1532 [1922].

Eine Umsetzung mit Chlordioxyd erfolgt auch dann nicht, wenn die Konzentration desselben auf $n/_{50}$ ⁷⁾ erhöht wird.

I. Galaktose, puriss. (Merck).
0.5 g; 24 Stdn.

	I	II
Angew. ccm $n/_{50}$ -ClO ₂	9.76	9.81
Gef. „ „ „	9.60	9.70
Differenz in % „ „	—1.64	—1.12.

2. Lävulose, puriss. cryst. (Merck).
0.5 g; 24 Stdn.

Angew. ccm $n/_{50}$ -ClO ₂	10.02
Gef. „ „ „	9.94
Differenz in % „ „	— 0.8.

Somit ist die Annahme berechtigt, daß Skelettsubstanzen, durch Aufschluß mittels $n/_{50}$ -Chlordioxyds in der früher beschriebenen Weise⁸⁾ dargestellt, von Chlordioxyd nicht angegriffen worden sind.

Folgender Versuch gibt die obere Konzentrationsgrenze von Chlordioxyd an, das in Wechselwirkung mit 2-proz. Natriumsulfit auf Skelettsubstanzen $n/_{50}$ innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$ einwirkt.

Die Skelettsubstanz $n/_{50}$ (etwa 0.4 g), bei 78° und 0.1—0.2 mm Hg/Druck bis zur Gewichtskonstanz⁹⁾ getrocknet, wird in gutschließender Stöpselflasche mit etwa 50 ccm 0.29-proz. Chlordioxyd-Lösung übergossen und im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 96 Stdn. wird die Skelettsubstanz in einem Platin-Gooch-Tiegel abfiltriert, ausgewaschen, in eine dunkelglasierte Porzellanschale übergeführt und mit etwa 100 ccm 2-proz. Natriumsulfit-Lösung¹⁰⁾ 2 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur behandelt. Hierauf wird die Skelettsubstanz in einem Gooch-Tiegel mit Asbest abfiltriert, ausgewaschen und bei 78° und 0.1—0.2 mm Hg/Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Skelettsubstanz $n/_{50}$ von Buchenholz (*Fagus silvatica*):

Angew. Sbst.	0.3823 g
Gef. „ „	0.3757 „
Differenz in %	—1.73.

II. Verhalten von Chlorwasserstoffsäure gegenüber Skelettsubstanzen.

Die Skelettsubstanzen, in der unter I beschriebenen Weise bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, werden mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure übergossen und im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf werden die Skelettsubstanzen in einem Gooch-Tiegel mit Asbest abfiltriert, ausgewaschen und abermals bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. Skelettsubstanz von Buchenholz (*Fagus silvatica*) durch Aufschluß mittels 0.3-proz. Chlordioxyds dargestellt, 96 Stdn. mit Chlorwasserstoffsäure gelagert:

⁷⁾ Da für den Lagerversuch 10 ccm $n/_{50}$ -Chlordioxyd mit 100 ccm Wasser verdünnt werden, beträgt die Normalität des angewandten Chlordioxyds nicht $1/_{50}$, sondern $1/_{55}$.

⁸⁾ E. Schmidt u. E. Graumann, B. 54, 1864 [1921].

⁹⁾ Infolge der Hygroskopizität des getrockneten Materials müssen die Wägungen im verschlossenen Wägegläschen erfolgen.

¹⁰⁾ Das angewandte Natriumsulfit wurde auf Abwesenheit von freiem Alkali geprüft, nachdem sich ergeben hatte, daß freies Alkali schon in geringen Konzentrationen auf Skelettsubstanzen einwirkt.

a) Einwirkung $\frac{1}{4}$ -Säure.		b) Einwirkung $\frac{1}{1}$ -Säure.	
Angew. Sbst. 0.2694 g	Angew. Sbst. 0.2792 g
Gef. „ 0.2667 „	Gef. „ 0.2745 „
Differenz in % —1.00.	Differenz in % —1.68.
c) Einwirkung 2-n. Säure.			
Angew. Sbst. 0.2816 g		
Gef. „ 0.2680 „		
Differenz in % —4.83.		

2. Skelettsubstanz von Fichtenholz (*Picea excelsa*), durch Aufschluß mittels 0.3-proz. Chlordioxyds dargestellt, mit Chlorwasserstoffsäure gelagert:

a) 168-stdg. Einwirkung $\frac{1}{4}$ -Säure.		b) 168-stdg. Einwirkung $\frac{1}{1}$ -Säure.	
Angew. Sbst. 0.3128 g	Angew. Sbst. 0.2849 g
Gef. „ 0.3093 „	Gef. „ 0.2798 „
Differenz in % —1.12.	Differenz in % —1.79.
c) 192-stdg. Einwirkung 2-n. Säure.			
Angew. Sbst. 0.4794 g		
Gef. „ 0.4627 „		
Differenz in % —3.48.		

III. Verhalten von Chlorwasserstoffsäure und Natriumsulfit-Lösung gegenüber Skelettsubstanzen.

Die Skelettsubstanzen werden nach 96-stdg. Einwirkung von $\frac{1}{2}$ -Chlorwasserstoffsäure in einem Platin-Gooch-Tiegel abfiltriert, in eine dunkelglasierte Porzellanschale übergeführt und mit 100 ccm 2-proz. Natriumsulfit-Lösung 2 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur behandelt. Hierauf werden die Skelettsubstanzen in einem Gooch-Tiegel mit Asbest abfiltriert, ausgewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. Skelettsubstanz von Buchenholz (*Fagus silvatica*), dargestellt

a) durch Aufschluß mit $\frac{1}{80}$ -Chlordioxyd:

Angew. Sbst. 0.3846 g
Gef. „ 0.3787 „
Differenz in % —1.53.

b) durch Aufschluß mit 0.3-proz. Chlordioxyd:

Angew. Sbst. 0.3085 g
Gef. „ 0.3031 „
Differenz in % —1.75.

2. Skelettsubstanz von Fichtenholz (*Picea excelsa*), dargestellt durch Aufschluß mit 0.3-proz. Chlordioxyd:

Angew. Sbst. 0.3862 g
Gef. „ 0.3810 „
Differenz in % —1.35.