3. Der von Clark, Parker, Schaad und Warren aufgefundene Netzebenenabstand von 432 Å konnte von uns nicht bestätigt werden.

Herr Professor Thießen hat die Entwicklung der Kleinwinkelmethode in großzügiger Weise gefördert, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank sagen.

Die vorliegende Untersuchung wurde dadurch ermöglicht, daß uns von Herrn Dr. Heck, Direktor des Berliner Zoologischen Gartens und der Direktion des Zoologischen Museums Berlin ein frischer Känguruh-Schwanz überlassen werden konnte. Wir sind dafür zu großem Dank verpflichtet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat in dankenswerter Weise einem von uns (S.) ein Stipendium verliehen und Sachbeihilfen zur Verfügung gestellt.

Bei der Präparierung des Objektes durften wir uns der wertvollen Hilfe von Herrn Dr. Friedrich-Freksa erfreuen.

Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Technischen Hochschule Karlsruhe/Baden

Über Protopektin und Protocellulose

Von **F. A. Henglein**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1943)

1. Protopektin

In den Kreisen, die Pektine aus Pflanzen laboratoriumsmäßig oder technisch gewinnen, ist heute die einstimmige Auffassung vorhanden, daß die erhaltenen Pektine in irgendeiner Form Abbaustoffe der in der Pflanze vorhandenen Pektine sind, daß diese Abbaupektine mit der Pflanzenart variieren und daß selbst innerhalb derselben Pflanze die Pektine verschiedener Art und teilweise Abbaustoffe eines Urpektins sind, das auch als Protopektin (natives Pektin, genuines Pektin) bezeichnet wird. Die Frage nach dem chemischen Aufbau des Protopektins der Pflanze ist schon oft sowohl von Botanikern wie Chemikern gestellt worden; der Zweck dieser Abhandlung ist, ebenfalls einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern und zwar unter dem Gesichtspunkte, daß die Pektine makromolekulare Stoffe sind, wie von F. A. Henglein[1]) und Mitarbeitern auf Grund von Nitrierungen[2]) experimentell bewiesen wurde.

a) Das Protopektin in der Ehrlichschen Konstitutionsauffassung der Pektine[3])

Pektin ist nach botanischer Auffassung neben Cellulose ein wesentlicher Bestandteil der Zellwandung im Nährgewebe der grünen Pflanzen

und findet sich in fleischigen Früchten, Wurzeln, sowie Blättern und grünen Stengelteilen, während verholzte Pflanzensubstanz wenig Pektine enthält; das Pektin, das vornehmlich in der Mittellamelle abgelagert ist, wird als das Urpektin, Protopektin angesehen, da es sich an der Stelle befindet, bei der durch Assimilation von CO_2 die Kohlenhydrate gebildet werden. In teilweise abgebauter Form sollen Pektine auch die verschiedenen Schichten der Zellwandungen durchsetzen und sie bilden so als Inkrusten die Stütze und das Kittmaterial für den Zusammenhang des Zellgerüstes der jungen Pflanze, wie dies bei Lignin in den verholzten Zellmembranen der Fall ist. Die üblichen Gewinnungsmethoden (Auskochen mit Wasser über 80°C und sogar bei Drücken bis zu 2 atü, Extraktion mit heißen, schwachen Säurelösungen) verursachen Hydrolyse des Protopektins und sonstige chemische Veränderungen, und nur die Pektine, die bereits im Pflanzensaft gelöst enthalten sind, werden einigermaßen unabgebaut gewonnen. Ehrlich[4]) sieht im wandständigen Pektin der Mittellamelle das Protopektin, das in kaltem Wasser und auch in warmem unterhalb 80°C vollständig unlöslich ist. Er sieht in den leicht öslichen Pektinen fermentativ verändertes Protopektin und in heißem Wasser vollständig unlöslichen Pektin aus älteren Pflanzenteilen z. B. Fasern ebensolche Erzeugnisse, die jedoch mit Mineralsalzen (Ca,Mg-Salzen) reagiert haben nnd auf der Faser in Salzform niedergeschlagen wurden. Ehrlich nimmt ferner an, daß das Pektin während des Alterns der Pflanzen infolge Anhydrisierung und Reduktion allmählich in Lignin übergeht. Nach Ehrlich kann Protopektin als solches nicht aus der Pflanze isoliert werden; es erleidet beim Herauslösen mit Säuren, Alkalien oder Ammoniumoxalat weitgehende chemische Veränderung zu Hydratopektin, das zu 70—80% aus dem Calciummagnesiumsalz der Pektinsäure und zu 20—30% aus Araban bestehen soll, das koordinativ gebunden ist. Im Protopektin sollen diese beiden Stoffe in einer lockeren, bereits durch heißes Wasser sprengbaren Verbindung vorhanden sein. Die primäre Pektinsäure wird als eine Dimethoxy-Diacetyl-arabino-galakto-tetra-galakturonsäure aufgefaßt, eine Estersäure, die 2 Carboxyle in freier Form und 2 Carboxyle an 2 Moleküle CH_3OH esterartig gebunden aufweist; die beiden freien Carboxyle sind mit Ca und Mg abgesättigt. In der Pektinsäure sind 6 verschiedene Baustoffe vorhanden und zwar in stöchiometrischen Beziehungen, so daß die Molekulargewichte etwa 1100—1300 beetragen sollen. Nach Ehrlich bilden die 4 Moleküle Galakturonsäure einen Ring[5]).

Die teilweise von Botanikern seiner Zeit vertretene Auffassung, daß das Protopektin aus einer festen chemischen Verbindung des Pektins mit der Cellulose besteht, lehnt Ehrlich[6]) ab mit der Begründung, „daß man aus der vollständig mit heißem Wasser ausgelaugten Bastfaser

der Ramie durch einfache Behandlung mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure das unlösliche Pektin glatt in eine wasserlösliche Form überführen konnte, wobei beträchtliche Mengen Ca in die salzsauren Filtrate übergehen". Er sieht in den Pektinen der Ramiefaser das unlösliche Calciumsalz der Tetragalakturonsäure, mit deren Fixierung auf der Faser er die große Festigkeit und Widerstandsfähigkeit der Faser erklärt. Andere Botaniker haben sich auf den Standpunkt Ehrlichs gestellt[7]).

Gegen die Ehrlichsche Auffassung über Protopektin wendet sich Ripa[8]) mit allem Nachdruck; er sieht im Protopektin eine Pektin-Celluloseverbindung und führt folgenden Beweis hierfür: Man kocht Albedo zunächst mit Alkohol und Äther aus und extrahiert mit warmem Wasser, das schwach salzsauer ist. Das Wasser soll das freie nicht gebundene Pektin lösen und Kalksalze herausnehmen, während die Verbindung Pektin–Cellulose neben freier Cellulose noch vorhanden ist. Letztere wird mit Schweizers Reagens herausgelöst, so daß schließlich das Protopektin — die Pektin–Cellulose-Verbindung — zurückbleibt, die in ihre Bestandteile Pektin und Cellulose durch Kochen mit schwacher Oxalsäure oder Ammoniumoxalatlösung zerlegbar ist. Die hinterbleibende Cellulose löst sich in Schweizers Reagens alsdann auf. Ripa ist der Auffassung, daß die Cellulose im Pektinmolekül eine oder mehrere Methoxylgruppen zu ersetzen vermag und er schreibt daher folgendes:

„Diese Befunde führen zwingend zu folgender Annahme: Das methoxylreichste, freie Pektin ist nahezu vollkommen esterifizierte Pektinsäure, so daß so gut wie keine Bindung an Cellulose bestehen kann. Die anderen Pektine haben schon mehr oder weniger freie Carboxylgruppen, da sie niedriger methoxylierte Pektinsäuren enthalten. Diese unbesetzten Carboxylgruppen existieren jedoch bestimmt nicht frei in der Zellwand, denn diese ist nicht sauer, sondern vollkommen neutral; es scheint daher nur die eine Möglichkeit zu bestehen, daß zwischen Pektin und Cellulose eine Bindung besteht, die das Protopektin darstellt."

Ripa bezeichnet Ehrlichs „Ca–Mg-Pektinat" als wasserlöslich und sieht darin eine Adsorptions- und nicht eine stöchiometrische Verbindung von Ca und Mg; Ehrlichs Annahme, daß unlösliches Protopektin hauptsächlich aus Ca–Mg-Salzen des Pektinmoleküls besteht, bezeichnet er als Irrtum; im übrigen bekannte sich Ripa jedoch zur Ehrlichschen Auffassung über den Aufbau der Pektine. Die Frage, warum Ca und Mg nicht ionogen an die freien Carboxylgruppen gebunden werden, sondern adsorptiv vorhanden sein sollen, läßt er offen, und er zieht es vor, die Cellulose an die Stelle der Methoxylgruppen treten zu lassen, deren Bindung durch Ammoniumoxalat getrennt wird.

b) Das Protopektin im Lichte der makromolekular konstituierten Pektine

Nach unserer heutigen Auffassung sind die Pektine wie die Cellulose hochmolekulare Stoffe; sie bilden im wesentlichen langgestreckte Ketten, deren einzelne Glieder Reste der Galakturonsäure sind, wie bei Cellulose dies mit Glucoseresten der Fall ist. Die von F. A. Henglein und G. Schneider beobachtete Möglichkeit, Pektine zu nitrieren, erlaubte in viscosen Nitropektinlösungen Molekulargewichtsbestimmungen durchzuführen. Das Nitrierverfahren ermöglichte auch die unmittelbare Nitrierung des pektinhaltigen Pflanzenmaterials, d. h. des Protopektins im Pflanzenkörper. Wenn wir in unseren seit dem Jahre 1934 begonnenen Arbeiten über Pektine zur Frage des „Protopektins" keine Stellung genommen haben, so geschah es in voller Absicht, da wir selbst eigene Erfahrungen bei der Gewinnung der Pektine und der unmittelbaren Nitrierung des Pflanzenmaterials sammeln wollten, die uns heute ein Bild von dem Aufbau des Protopektins ermöglichen.

Beim Nitrieren pektinhaltiger Pflanzenmaterialien löst sich das Nitropektin in der Nitriersäure und kann so leicht vom Rückstand der Zellmembranen abgelöst werden; beim Verdünnen der Nitriersäure mit Wasser fällt Nitropektin aus. Die direkte Nitrierung von Rübenschnitzeln lieferte uns das Ergebnis, daß die Pektine im Pflanzenmaterial ein viel höheres durchschnittliches Molekulargewicht haben, als die Pektine, die man durch Kochen mit Wasser aus dem gleichen Pflanzenmaterial gewinnt, d. h. der Abbau der Pektine bei der direkten Nitrierung ist geringer, als beim Auskochen und dem darauf folgenden Nitrieren[9]). Nach unserem Befund hat es in der Folgezeit nicht an Versuchen gefehlt, aus den Rübenschnitzeln durch vorsichtiges Herauslösen die großen Pektinmoleküle zu erhalten, was heute auch tatsächlich gelingt und unsere Beobachtung bestätigt. Nach dem französischen Patent Nr. 880757 der Pomosin-Werke Frankfurt a. M. werden die Rübenschnitzel mit stärkeren Mineralsäuren z. B. 5%-ige Salzsäure bis $p_H = 2$ und bei Temperaturen unter 50° behandelt und man erhält gelierfähige Pektine, d. h. Pektine mit hohem Durchschnittsmolekulargewicht. Das Protopektin in den Pflanzen ist ebenfalls als ein hochmolekular gebauter Stoff anzusehen, da Nitrierung eher ein Abbau als ein Aufbau großer Moleküle bedingt. Es wurde ferner der Nachweis geliefert, daß die großen Pektinketten im wesentlichen allein aus Galakturonsäureresten gebildet werden ohne Zwischenschaltung von Arabinose und Galaktose. Letztere sind somit nur Begleitstoffe der Pektine, aus denen sie durch Decarboxylierung hervorgehen; sie sind am Molekülaufbau der Pektine nicht beteiligt und wir nehmen daher an, daß sie auch am Aufbau des Protopektins nicht direkt beteiligt sind, zumal fest-

gestellt wurde, daß die Menge der die Pektine begleitenden mehr oder minder hochmolekularen Pentosane von der Fruchtart und Reife der Früchte abhängt. Es ist überdies festgestellt, daß amerikanische technische Pektinsorten mit ausgezeichneter Gelierfähigkeit keine Arabinose und Galaktose enthalten. Ebensowenig, wie man Hemicellulosen im Zellstoff zum Cellulosemolekül gehörig betrachtet, kann man Arabinose und Galaktose zum Bestandteil des Pektinmoleküls zählen. Pektine im engeren Sinne des Wortes sind Stoffe, die mit Zucker unter gewissen Bedingungen Gelee bilden und in diesem Sinne sind nach unserer Auffassung die mehr oder minder stark methylierten Polygalakturonsäuren die Pektine; von der Molekülgröße hängt auch die Gelierfähigkeit allein ab, während die Methoxylgruppe die Polygalakturonsäure wasserlöslich macht als Voraussetzung für eine gute Gelierung. Der Methylalkohol sitzt esterartig an der Carboxylgruppe, und es erhebt sich nun die Frage: Was sitzt an der Carboxylgruppe, wenn die Veresterung mit CH_3OH nicht vorhanden ist?

Aus Erfahrung weiß man, daß die Pektingewinnung aus Wurzeln (Rüben), Stengeln (Flachs, Hanf) und Blättern (Tabak) sich anders verhält, als die Pektingewinnung aus Obstfrüchten. Obstpektin läßt sich schon durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in großen Molekülen aus der Frucht herauslösen, während z. B. Rübenpektin fester in der Zellwand als das Pektin in Obstfrüchten sitzt und daher Extraktion mit stärkeren Säuren bei niedriger Temperatur erfordert, wenn man große wenig abgebaute Moleküle herauslösen will. Ebenso weist Flachspektin im Vergleich mit Obstpektin in seinem Verhalten bei der Gewinnung große Unterschiede auf[10]; aber selbst Flachspektine können bei vorsichtiger Extraktion noch Gelees bilden, so daß sie ebenfalls als hochmolekular in der Pflanze angesehen werden[11]. Die aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen Pektine zeigen nach ihrer Isolierung bei gleichem Molekulargewicht durchaus gleiche Eigenschaften. Es unterscheiden sich somit die in den verschiedenen Pflanzen vorhandenen Pektine lediglich nur durch ihre Gewinnungsmöglichkeit, was auf verschiedene Bindungszustände der Pektine im Pflanzenkörper schließen läßt. Es gibt andererseits namentlich in saurem Beerenobst (Johannisbeeren, Erdbeeren usw.) freie Pektine in Lösung, die sehr leicht ohne Auskochen sich gewinnen lassen und hochmolekulare, gelierfähige Pektine sind, die sich durch besonders hohe Methoxylierung auszeichnen und eben deshalb leicht wasserlöslich sind. Naturgemäß kommen im Obstsaft daneben auch abgebaute Pektine ohne Gelierkraft vor. In den Pektinen, die am Aufbau der jungen Zellen beteiligt sind, sitzen die Pektine ungelöst an der Zellwand; sie besitzen einen geringeren Methoxylgehalt als die im Saft gelösten Pektine und weisen einen Ca-Gehalt auf. In den älteren Geweben sind die Pektine offenbar stark mit ihren Nachbarn verankert

und sie zeichnen sich durch hohen Ca(Mg)-Gehalt aus, während der Gehalt an Methoxyl zurücktritt. Dieser Übergang von hochmethoxylierten, freien, wasserlöslichen Pektinen zu wandständigen Pektinen, die mit Auskochen und schwachen Säuren gewonnen werden, zu Pektinen, deren Gewinnung starke Mineralsäure bei niedriger Temperatur erfordert, scheint uns sehr beachtenswert, da offenbar mit dem Wechsel der Pektine an Methoxyl- und Ca(Mg)-Gehalt auch ein Wechsel ihrer physiologischen Aufgaben in verschiedenen Altersstadien der Zelle verbunden ist. In den jungen Pflanzenzellen haben die Pektine die Aufgabe, Stütz- und Kittmaterial für den Zusammenhang des Zellgerüstes zu sein, und sie beeinflussen durch ihre starke Quellbarkeit die Wasserregulierung und den Turgor der lebenden Pflanzenzellen. In den älteren Organen (Stengeln, Wurzeln) tritt letztere Aufgabe zurück und die Aufgabe, Kittsubstanz zu sein und die Festigkeit des Gesamtverbandes zu erhöhen, tritt stärker hervor.

Durch die um die Besetzung der COOH-Gruppe der Pektine werbenden Konkurrenten — Methylalkohol und Ca(Mg)-Ionen — kann offenbar die chemische Veränderung der Pektine in dem Sinne bewirkt werden, daß bei hohem Methoxylgehalt die Aufgabe der Quellbarkeit und Wasserregulierung ermöglicht wird, während starker Ca(Mg)-Gehalt die Hydrophylie der Pektine herabsetzt und ihre Festigkeit erhöht. Hierbei dürfte der p_H-Wert eine große Rolle spielen. Es erhebt sich die Frage: wie ist das Ca-Ion an das Pektin gebunden, damit eine Festigkeitserhöhung bewirkt wird?

An 1 Ca^{+2}-Ion werden 2 Carboxylgruppen gebunden, die bei den hochmolekularen Pektinen ein und demselben Molekül angehören können oder aber zwei verschiedenen Molekülen, zwischen denen das Ca^{+2}-Ion eine Brücke bildet; die Wahrscheinlichkeit für den ersteren Fall ist aus räumlichen Gründen gering, da die Carboxylgruppen zu weit voneinander entfernt sind und ihre Entfernungen mehr als die doppelte Wirkungsreichweite des Ca^{+2}-Ions beträgt; es bleibt somit nur Fall 2, die Brückenbildung zwischen Nachbarmolekülen, die Vernetzung durch Ca^{+2}-Ionen, übrig, die naturgemäß nach 2 Raumrichtungen stattfinden kann, so daß Gebilde von noch viel höherer Molekülgröße als der der Pektinbausteine selbst entstehen. In einer Richtung, nämlich in der Richtung der Galakturonsäurekette, sind die Atome durch Hauptvalenz verbunden, in den beiden anderen Richtungen durch Ca^{+2}-Ionen, so daß ein Hauptvalenz-Ionengitter gebildet wird, in ähnlicher Weise wie solche in der anorganischen Chemie[12]) bei Silikaten gebildet werden z. B. bei Diopsid $CaMg[Si_2O_6]$ — den $[Si_2O_6]$-Ketten entsprechen die Galakturonsäurereste-Ketten — oder in keramischen Stoffen wie Steinzeug, Porzellan. Nimmt man in den Pektinen noch Verzweigungen im Molekül an, was nicht ausgeschlossen ist, so kann die Vernetzung durch Ca-Ionen noch viel inniger werden. Es sei betont,

daß an sich geringe Mengen Ca-Ionen genügen, um große Mengen Pektin zu großen Komplexen zu vereinigen. Die Protopektine dieser Struktur sind somit einaggregatige Stoffe, wie sie auch in der Kunststoffchemie gebildet werden, wenn man von trifunktionellen Grundmolekülen ausgeht[13]) (vgl. Abb. 1).

Wie bei der Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel je nach dem S-Gehalt Erzeugnisse mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften er-

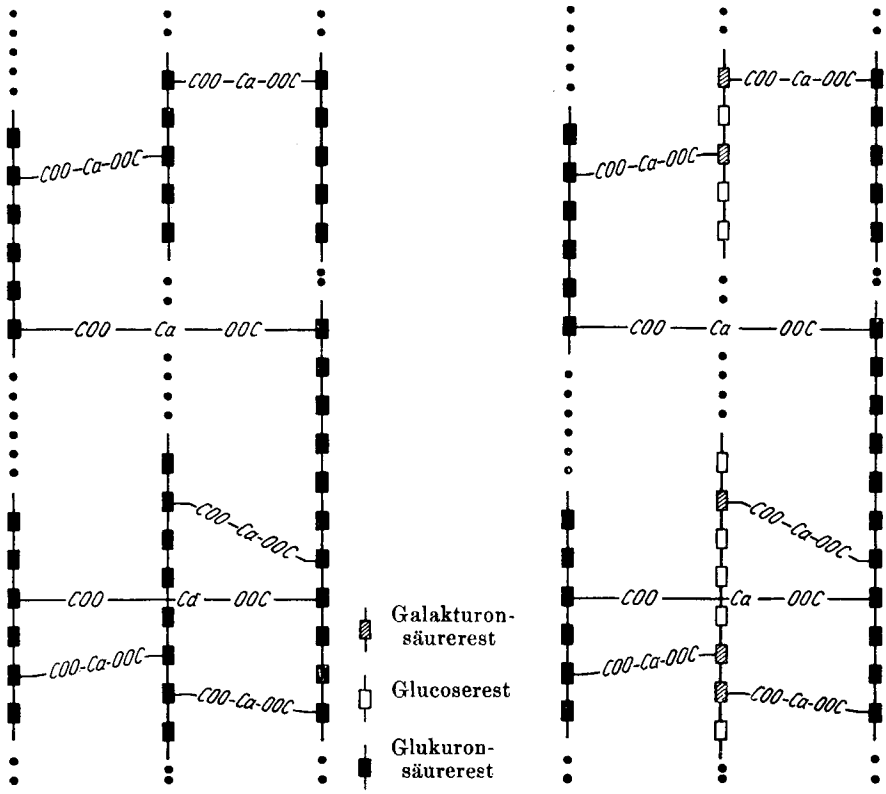

Abb. 1 Abb. 2

Abb. 1. Isosäuriges, aus teilweise methoxylierten Polygalakturonsäureketten aufgebautes Protopektin (Raumvernetzung mit Ca^{+2}-Ionen); schematisch.

Abb. 2. Heterosäurig aufgebautes Protopektin (mit zwei teilweise methoxylierten Polygalakturonsäureketten und eine Cellulosekette) mit Glucuronsäureresten (schraffiert); Raumvernetzung durch Ca^{+2}-Ionen.

halten werden, so wird auch der Ca^{+2}-Ionengehalt des Protopektins sich verschieden auswirken. Das Verhältnis des Methoxylgehaltes zum Ca^{+2}-Gehalt wird weitgehend die Löslichkeitseigenschaften des Protopektins und die Lösungsgeschwindigkeit beeinflussen. Bei geringem Ca- und hohem Methoxylgehalt wird das Protopektin hydrophil sein und daher hohe

Quellungsfähigkeit usw. besitzen; bei hohem Ca-Gehalt ist mit großer mechanischer Festigkeit zu rechnen.

In vorliegendem Falle wurde angenommen, daß an das 2-wertige Ca^{+2}-Ion Moleküle gleicher Art (also Pektinreste) gebunden sind und man könnte daher ein solches Protopektin als „isosäurig" bezeichnen.

Es erhebt sich daher auch die Frage, ob nicht auch ungleichartige Molekülreste an das Ca^{+2}-Ion gebunden werden können, also andere organische Carbonsäuren, so daß man es mit „heterosäurigen" Protopektinen zu tun hätte. Die Möglichkeit hierzu ist grundsätzlich vorhanden. Durch Decarboxylierung gehen aus Pektinen Stoffe wie Araban und andere hervor, die mehr oder weniger noch COOH-Gruppen enthalten, mit denen sie an Ca^{+2}-Ionen gebunden werden können. Diese Tatsache könnte auch die in der Pflanze vorhandene enge Bindung der Pektine mit bestimmten, genetisch zu ihnen in Beziehung stehenden Stoffen erklären, die bei der Gewinnung der Pektine mit Säurebehandlung aufgehoben wird, so daß außerhalb der Pflanze die abgetrennten Bruchstücke des aufgelösten Protopektins als physikalisches Gemisch vorliegen, nämlich Pektine, Arabane usw. Eine Parallele zu dem heterosäurig gebauten Protopektin kann in dem in der Natur gefundenen Oleodistearin

$$\begin{array}{l} CH_2O\,.\,COC_{17}H_{35} \\ CHO\ .COC_{17}H_{35} \\ CH_2O\,.\,COC_{17}H_{33} \end{array}$$

gesehen werden, in welchem die Fettsäurereste verschieden sind[14]).

Auch die Cellulose kann in diesem Sinne als eine makromolekulare Carbonsäure angesehen werden, nachdem E. Schmidt[15]) gefunden hat, daß die Cellulose auf je 100 Glucosereste etwa ein Carbonsäurerest enthält. Man muß somit annehmen, daß die Kette des Cellulosemoleküls, aus Glucoseresten bestehend, von Glucuronsäureresten unterbrochen wird. Diese Säurereste können ebenfalls an Ca^{+2}-Ionen gebunden werden, so daß „heterosäuriges" Protopektin entsteht, wenn die beiden Makromoleküle einerseits Pektin andererseits Cellulose sind. Man kann in diesem Falle von einer Pektincellulose-Verbindung sprechen, aber nicht in dem Sinne, daß beide miteinander in Bindung stehen, wie Ripa glaubt (vgl. oben), sondern daß das Ca^{+2}-Ion die Brücke zwischen den COOH-Gruppen der heterogenen Makromoleküle bildet. Daß ein solches Protopektin durch Ammoniumoxalat zersetzt wird, und dadurch Pektin und Cellulose freigelegt werden, ist einleuchtend, so daß der von Ripa ausgeführte oben beschriebene Versuch durch das beschriebene Modell des „heterosäurigen" Protopektins seine Erklärung findet. Wie bereits betont, genügen geringste Mengen Ca^{+2}-Ionen, um den geschilderten Aufbau des Protopektins zu bewirken. Aus dem Bindungsprinzip der makromolekularen Carbonsäuren am Ca^{+2}-Ion erhellt, wie mannigfaltig das Protopektin in der Pflanze gebaut sein kann, wenn einmal die Carbonsäure variiert, und andererseits die Makromoleküle in ihrer Größe unterschiedlich sind. Und nur so ist auch das von Pflanze

zu Pflanze verschiedene Verhalten des Protopektins bei der technischen Gewinnung der Pektine zu erklären, insbesondere wenn auch die Eiweißstoffe mit ihren COOH-Gruppen mit in Betracht gezogen werden. (Vgl. Abb. 2.)

Wie aus den Darlegungen hervorgeht, können nur mehrwertige Ionen (wie Ca, Mg, Al, Fe) solche Brücken zwischen Makromolekülen bilden und vielleicht darf man hierin eine Notwendigkeit mehrwertiger Ionen für das physiologische Geschehen im Pflanzenkörper erkennen. Es ist ferner durchaus möglich, daß an ein Ca^{+2}-Ion einerseits Cellulose durch Carbonsäurereste gebunden ist, andererseits aber auch Ketten von Kieselsäure, die zur Erhöhung der Festigkeit der Fasern beitragen.

Das geschilderte Protopektinmodell ist auf Grund vieler Einzeltatsachen über das Verhalten der Pektine in und außerhalb des Pflanzenkörpers durch Rückschlüsse aufgestellt; leider ist der experimentelle Nachweis unmittelbar mit unseren heutigen Mitteln nicht zu führen; daher kann das Modell nur eine Arbeitshypothese sein. Es vermag nach dem jetzigen Stand viele Tatsachen der Pektinchemie, speziell der Gewinnung der Pektine aus Pflanzenmaterial, zu erklären.

2. Die Protocellulose (native Cellulose)

Aus dem Ende des vorhergehenden Abschnittes geht hervor, wie man sich das Zusammenvorkommen der Cellulose mit Pektinen im Pflanzenkörper als Bestandteil eines durch Ca^{+2}-Ionen zusammengehaltenen einaggregatigen Gebildes des Protopektins vorstellen kann. Naturgemäß können viele Cellulosemoleküle unter sich dank ihrer COOH-Gruppen ebenfalls vermittels der Ca^{+2}-Ionen große sogar einaggregatige Komplexe bilden, die von großer Beständigkeit sein können. Auch Hemicellulose, die COOH-Gruppen enthalten, können in gleicher Weise am Aufbau sich beteiligen, so daß Protocellulose in verschiedenster Weise aufgebaut sein kann und vor allem von Pflanze zu Pflanze wechseln kann. Ob auch für die Bindung mit Lignin, das nach Ehrlich aus den Pektinen hervorgehen soll, das gleiche Bauprinzip gilt, soll hier nicht weiter erörtert werden[16]). Jedenfalls nimmt K. Freudenberg[17]) für genuines Lignin eine Vernetzung nach den drei Raumrichtungen durch Hauptvalenzen an. Für die Protocellulose, bei der ein Modell aufzustellen infolge der Wasserunlöslichkeit der Cellulose schwieriger als beim Protopektin ist, kann vielleicht das gegebene Modell des Protopektins ein Vorbild sein und in diesem Sinne möge es als eine Anregung hingenommen und von der Praxis auf seine Brauchbarkeit geprüft werden.

Zusammenfassung

Für den Aufbau des Protopektins wird ein Modell angegeben, darin bestehend, daß die COOH-Gruppen von Polysäuren (von teilweise methoxylierter Polygalakturonsäure[Pektin], von COOH-haltiger Cellulose, von Eiweißstoffen usw.) durch Brücken von mehrwertigen Metall-(Ca^{+2})-Ionen zu einem einaggregatigen Stoff vernetzt werden; dieses Modell vermag viele bei der Gewinnung von Pektinen aus Pflanzen gemachte Beobachtungen zu erklären. Für native Cellulose kann das Modell als Vorbild dienen.

Literatur

1. F. A. Henglein, Chemie und Technik der Pektine, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. Bd. II, 1942, S. 1—12; H. Bock, Die Pektine, Chemiker-Ztg., 1941, S. 461.
2. F. A. Henglein u. G. Schneider, Über die Veresterung von Pektinstoffen, Ber. dtsch. Chem. Ges. Heft 2, S. 309 (1936); G. G. Schneider u. H. Bock, Über die Konstitution der Pektinstoffe, Ber. dtsch. Chem. Ges. Heft 7, S. 1617 (1937).
3. F. Ehrlich, Pektin, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, 1936, Verbindungen der Pflanzenwelt, 2. Hälfte, 1. Bd., S. 1503—1686; R. Ripa, Die Pektinstoffe, 1937, Verl. Dr. Serger u. Hempel, Braunschweig.
4. Vgl. Anm. 3., S. 1505 u. S. 1521.
5. Vgl. Anm. 3., S. 1538.
6. Vgl. Anm. 3., S. 1549.
7. Straßburgers Lehrbuch der Botanik, 20. Aufl. S. 26 u. 29 (1939); Benecke-Jost; Pflanzenphysiologie, Bd. I, S. 9; R. Kolkwitz, Pflanzenphysiologie 1935, S. 121. A. Frey-Wyssling, Stoffausscheidung höherer Pflanzen, Berlin 1935.
8. Ripa, „Die Pektinstoffe" S. 117 ff. (1937).
9. Vgl. Anm. 2.
10. H. Bock u. R. Einsele, Über den Aufbau und die Molekülgröße des Flachspektins, J. prakt. Chem. **155**, 225 (1940).
11. M. Lüdtke u. H. Felser, Zur Kenntnis der Pektinstoffe, Liebigs Ann. Chem. **549**, 1 (1941).
12. Remy, Lehrbuch der anorgan. Chemie, Bd. I, S. 428 (1940).
13. R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. I, S. 6—9 (1943); Über einaggregatige Stoffe, vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, S. 26 (1941).
14. Schönfeld u. Hefter, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, J. Springer, Wien, Bd. I, S. 194 (1936).
15. E. Schmidt u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2037 (1934); **70**, 2345 (1937); ferner K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, S. 214 (1940); vgl. E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. **159**, 334 (1941).
16. Vgl. die Ausführungen von H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, S. 46 u. S. 118 (1941).
17. K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 383 (1929).