

Ueber den Gehalt verschiedener Futtermittel an Stickstoff in Form von Amiden, Eiweiss und Nuclein.

Von **W. Klinkenberg.**

(Der Redaction zugegangen am 28. Dezember 1881).

Zur Ermittlung des Nährwerthes der vegetabilischen Nahrungs- und Futtermittel ist die Kenntniss und quantitative Bestimmung der verschiedenen Formen des in ihnen enthaltenen Stickstoffs von grosser Wichtigkeit. Viele derselben enthalten ausser den Proteinen noch andere stickstoffhaltige Stoffe von untergeordnetem Nahrungswerthe, z. B. Nitrate, Amide, Alkaloide, ferner hat A. Stutzer¹⁾ nachgewiesen, dass von den in den Vegetabilien enthaltenen Proteinstoffen stets nur ein gewisser Theil durch die Verdauungsfermente gelöst werden kann. Die Existenz von durch Magensaft bei Blutwärme unverdaulichen stickstoffhaltigen Körpern ist zuerst von Miescher²⁾ in den Kernen der Eiterkörperchen nachgewiesen worden und hat derselbe diese Verbindungen mit dem Namen Nuclein bezeichnet. Nach den bisherigen Untersuchungen ist anzunehmen, dass die Nuclein-Verbindungen ganz allgemein im Pflanzen- und Thierreiche verbreitet sind. Dieselben enthalten ausser den Elementen C, H, N, O und S als charakteristischen Bestandtheil auch noch P; sie besitzen eine andere chemische Zusammensetzung als die durch Magensaft verdaulichen Eiweissstoffe und spielen ohne Zweifel auch eine andere physiologische Rolle. Aus der Unverdaulichkeit des Nuclein durch die Verdauungsfermente geht hervor, dass

¹⁾ Journal für Landwirthschaft 1880, S. 195, 435.

²⁾ Medicinisch-chemische Untersuchungen von Hoppe-Seyler, S. 441.

dasselbe für die Ernährung des thierischen Organismus vollständig werthlos ist und es ist deshalb zur Werthbestimmung der Nahrungs- und Futtermittel die Trennung des Nucleïns von den verdaulichen Proteïnstoffen unbedingt erforderlich.

Die quantitative Trennung der Eiweissstoffe von den andern in den Vegetabilien enthaltenen Stickstoffverbindungen, sowie die Ermittlung der verdaulichen Eiweissstoffe ist nun nach den von A. Stutzer angegebenen Methoden leicht ausführbar und habe ich nach denselben in einer Anzahl vegetabilischer Futtermittel den Stickstoff in seinen verschiedenen Formen quantitativ bestimmt. In dem Nachfolgenden erlaube ich mir die bei den verschiedenen Bestimmungen befolgten Methoden kurz anzugeben und verweise ich in Betreff der Einzelheiten auf die bezüglichen Abhandlungen von A. Stutzer¹⁾.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschah durch Glühen mit Natronkalk nach der Varrentrapp-Will'schen Methode und wandte ich stets Verbrennungsröhren von 45 cm. Länge an. Die Absorption des gebildeten Ammoniaks geschah durch 25 Ccm. titrirte Schwefelsäure und wurde die überschüssige Schwefelsäure mit Barytwasser von bekanntem Gehalt zurücktitirt.

Zur Ermittlung des Gesamt-Stickstoffs wurde 1 gr. Substanz in der gewöhnlichen Weise verbrannt.

Den Protein-Stickstoff bestimmte ich auf die Weise, dass ich 1 gr. Substanz mit 100 Ccm. Wasser circa 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzte und hierauf die Proteïnstoffe mit vollkommen neutralem Kupferoxydhydrat in der Form von unlöslichen Kupferverbindungen ausfällte. Das Kupferoxydhydrat wurde nach dem von G. Fassbender²⁾ angegebenen Verfahren dargestellt und wandte ich zur Fällung eine Quantität an, welche ungefähr 0,3—0,4 gr. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ entsprach. Bei vielen Futtermitteln ist indessen zur vollständigen Ausfällung der Proteïnstoffe vor der Fällung mit Kupferoxydhydrat ein geringer Zusatz von Essigsäure erforder-

¹⁾ Journal für Landwirthschaft 1880, S. 103, 195.

²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1880, S. 1821.

lich und zwar habe ich festgestellt, dass die als Futtermittel für landwirthschaftliche Nutzthiere wichtigen Mohnkuchen, Sesamkuchen, Erdnusskuchen, Coprakuchen und Sojabohne einen Zusatz von je 3 Ccm., Reismehl und Leindotter von je 5 Ccm. und Baumwollsamensamen von 20 Ccm. 1% Essigsäure bedürfen. Es ist übrigens auch ein etwas grösserer Zusatz von Essigsäure durchaus nicht schädlich, so z. B. erhielt ich bei Sesamkuchen

nach vorherigem Zusatz von 3 Ccm. 1% Essigs. 6,247% N.
6,221 « «

Mittel = 6,234% N.

« « « « 10 Ccm. 1% Essigs. 6,272% N.

« « « « 20 « 1 « « 6,221 « «

Die unlöslichen Kupfer-Proteine wurden abfiltrirt, auf dem Filter 4 mal mit warmem Wasser ausgewaschen und schliesslich noch 2—3 mal mit absolutem Alkohol übergossen. Das Filtrat muss bei gänzlicher Ausfällung der Proteinstoffe vollständig klar sein und darf auch auf Zusatz von Essigsäure nicht getrübt werden. Nach dem Trocknen bei 100° wurde der Niederschlag möglichst vom Filter gebracht, dieses zerschnitten und mit dem Niederschlage mit Natronkalk geglüht.

Es ist hierbei zu bemerken, dass man auf diese Weise nicht nur den Stickstoff der eigentlichen Proteinstoffe d. h. der durch Magensaft verdaulichen Eiweissstoffe, sondern auch den Nuclein-Stickstoff erhält und muss also zur Feststellung des Stickstoffs der verdaulichen Eiweissstoffe der Stickstoff der Nuclein-Verbindung hiervon in Abrechnung gebracht werden.

Zur Ermittlung des durch die Einwirkung von Magensaft unverdaulich bleibenden Nuclein-Stickstoffs versetzte ich 2 gr. Substanz in einem Becherglase mit 250 Ccm. Magensaft, erhitze in einem Wasserbade auf 35—40°, und setzte in 2—3stündigen Zwischenräumen 2,5 Ccm. 10% Salzsäure zu und zwar so lange, bis der Gesamtgehalt der Säure auf 1% gestiegen war. Da der ursprüngliche Magensaft 0,2% Salzsäure enthielt, so war ein achtmaliger Zusatz von 2,5 Ccm. 10% HC erforderlich. Nach ungefähr 24stündiger Digestion bei 35—40° wurde der unlöslich bleibende Rückstand abfiltrirt

und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Nach dem Trocknen bei 100° wurde der Niederschlag sammt Filter mit Natronkalk geglüht.

Der hierzu benutzte Magensaft wurde in folgender Weise dargestellt: Von dem Magen frisch geschlachteter Schweine wurde die innere Haut abgetrennt und in kleine Stückchen zerschnitten. Hierauf wurden dieselben mit Wasser und Salzsäure versetzt und zwar kamen auf je 1 Magen 5 Liter Wasser und 50 Ccm. 20% H Cl. Nach 2tägigem Stehen in der Kälte wurde die Flüssigkeit zuerst durch Leinwand und dann durch Filtrirpapier filtrirt. Das Filtrat wurde der besseren Haltbarkeit wegen mit Salicylsäure versetzt und es kamen auf je 1 Magen 2,5 gr. Salicylsäure.

In dem Folgenden sind die nach den obigen Methoden bei meinen Untersuchungen erhaltenen Resultate aufgeführt und bemerke ich nur noch, dass die fortlaufenden Nummern sich auf die am Schlusse der Arbeit angeführten analytischen Belege beziehen.

Mohnkuchen.

Gesamnter Gehalt an Stickstoff:

| | |
|----|---------|
| 1. | 6,214 % |
| 2. | 6,239 » |

Mittel = 6,226 %.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat gefunden:

| | |
|----|---------|
| 3. | 5,809 % |
| 4. | 5,835 » |

Mittel = 5,822 %.

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

| | |
|----|---------|
| 5. | 0,706 % |
| 6. | 0,706 » |

Sesamkuchen.

Gefundener Gesamt-Stickstoff:

| | |
|----|---------|
| 7. | 6,355 % |
| 8. | 6,308 » |

Mittel = 6,331 %.

Nach Behandeln mit Kupferoxyhydrat gefunden:

9. 6,247 ‰

10. 6,221 »

Mittel = 6,234 ‰.

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

11. 0,400 ‰

12. 0,412 »

Mittel = 0,406 ‰.

Sojabohne.

Gesamter Gehalt an Stickstoff:

13. 6,285 ‰

14. 6,308 »

Mittel = 6,296 ‰.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat gefunden:

15. 5,673 ‰

16. 5,720 »

Mittel = 5,696 ‰.

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

17. 0,270 ‰

18. 0,270 »

Erdnusskuchen.

Ergab an Gesamt-Stickstoff:

19. 7,588 ‰

20. 7,563 »

Mittel = 7,575 ‰.

Nach dem Behandeln mit Kupferoxydhydrat gefunden:

21. 7,231 ‰

22. 7,231 »

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

23. 0,345 ‰

24. 0,345 »

Leindotter.

Gefundener Gesamt-Stickstoff:

25. 5,814 ‰

26. 5,837 »

Mittel = 5,825 ‰.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

27. 5,340 ‰

28. 5,315 »

Mittel = 5,327 ‰.

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

29. 0,733 ‰

30. 0,733 »

Rapskuchen I.

Gefundener Gesamt-Stickstoff:

31. 5,289 ‰

32. 5,315 »

Mittel = 5,302 ‰.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

33. 4,625 ‰

34. 4,625 »

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

35. 0,677 ‰

36. 0,677 »

Rapskuchen II.

Ergab an Gesamt-Stickstoff:

37. 5,366 ‰

38. 5,391 »

Mittel = 5,378 ‰.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

39. 4,931 ‰

40. 4,931 »

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

41. 0,677 ‰

42. 0,651 »

Mittel = 0,664 ‰.

Rapskuchen III.

Gesamter Gehalt an Stickstoff:

43. 4,982 ‰

44. 4,982 »

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

45. 4,522 %

46. 4,522 »

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

47. 0,703 %

48. 0,689 »

Mittel = 0,696 %.

Coprakuchen.

Gefundener Gesamt-Stickstoff:

49. 3,370 %

50. 3,395 »

Mittel = 3,382 %.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

51. 3,167 %

52. 3,142 »

Mittel = 3,154 %.

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

53. 0,254 %

54. 0,254 »

Baumwollsamem.

Ergab an Gesamt-Stickstoff:

55. 6,689 %

56. 6,740 »

Mittel = 6,714 %.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

57. 6,423 %

58. 6,423 »

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

59. 0,570 %

60. 0,596 »

Mittel = 0,583 %.

Reismehl I.

Gefundener Gesamt-Stickstoff:

61. 1,967 %

62. 1,993 »

Mittel = 1,980 %.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

63. 1,840 ‰

64. 1,840 »

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

65. 0,422 ‰

66. 0,396 »

Mittel = 0,409 ‰.

Reismehl II.

Enthielt an Gesamt-Stickstoff:

67. 2,230 ‰

68. 2,204 »

Mittel = 2,217 ‰.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

69. 2,115 ‰

70. 2,064 »

Mittel = 2,089 ‰.

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

71. 0,374 ‰

72. 0,387 »

Mittel = 0,380 ‰.

Biertrüber (getrocknete).

Enthielten an Gesamt-Stickstoff:

73. 2,836 ‰

74. 2,836 »

Durch Behandeln mit Kupferoxydhydrat gefunden:

75. 2,808 ‰

76. 2,890 »

77. 2,836 »

Mittel = 2,845 ‰.

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

78. 0,586 ‰

79. 0,559 »

Mittel = 0,572 ‰.

Ausser vorstehenden vegetabilischen Futtermitteln habe ich auch noch ein Futtermittel animalischen Ursprungs, näm-

lich Fleischfuttermehl in derselben Weise untersucht. Ich wandte bei demselben indessen seines hohen Stickstoff-Gehaltes wegen zur Bestimmung des Gesamt-, sowie des Protein-Stickstoffs bloss 0,5 gr. und zur Ermittlung des unverdaulichen Stickstoffs 1 gr. Substanz an. Ich erhielt folgende Resultate:

Fleischfuttermehl.

Gefundener Gesamt-Stickstoff:

80. 11,957 %

81. 11,910 »

Mittel = 11,933 %.

Nach Behandeln mit Kupferoxydhydrat:

82. 11,392 %

83. 11,392 »

Durch sauren Magensaft blieben unverdaut:

84. 0,259 %

85. 0,259 »

Stellt man die erhaltenen Zahlen nach Procenten zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle;

Von dem Gesamt-Stickstoff sind in Form von solchen Verbindungen enthalten, die durch Kupferoxydhydrat

| | nicht fällbar sind: | fällbar, resp. unlöslich sind und durch sauren Magensaft | |
|-----------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------|
| | | verdaulich | unverdaulich |
| Mohnkuchen | 6,49 % | 82,17 % | 11,34 % |
| Sesamkuchen | 1,53 « | 92,06 « | 6,41 « |
| Sojabohne | 9,53 « | 86,18 « | 4,29 « |
| Erdnusskuchen | 4,54 « | 90,91 « | 4,55 « |
| Leindotter | 8,53 « | 78,89 « | 12,58 « |
| Rapskuchen I | 12,77 « | 74,46 « | 12,77 « |
| " II | 8,33 « | 79,33 « | 12,34 « |
| " III | 9,23 « | 76,80 « | 13,97 « |
| Coprakuchen | 6,74 « | 85,75 « | 7,51 « |
| Baumwollsamem | 4,35 « | 86,97 « | 8,68 « |
| Reismehl I | 7,07 » | 72,27 « | 20,66 « |
| " II | 5,77 « | 77,09 « | 17,14 « |
| Bierträger | 0 | 79,83 « | 20,17 « |
| Fleischfuttermehl | 4,53 « | 93,30 « | 2,17 « |

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass von den in den Vegetabilien enthaltenen Stickstoff-Verbindungen stets ein Theil in der Form von Nuclein vorhanden ist. Die quantitative Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt und ist es ferner noch ungewiss, ob die Nucleine verschiedenen Ursprungs mit einander identisch sind, oder ob es eine Gruppe von Nucleinen von ähnlicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften giebt.

In einer Anzahl von vegetabilischen Futtermitteln habe ich ausser dem unverdaulichen Stickstoff auch noch den unverdaulichen Schwefel und Phosphor ermittelt und bin auf diese Weise zu einigen Anhaltspunkten über die chemische Zusammensetzung des Nucleins gelangt. Die Untersuchungen hierüber sind indessen noch nicht abgeschlossen und muss ich mich daher hier darauf beschränken, mitzutheilen, dass es nach meinen bis jetzt erhaltenen Resultaten wahrscheinlich ist, dass die in den Vegetabilien enthaltenen Nuclein-Verbindungen dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen, und zwar enthalten sie Phosphor, Schwefel und Stickstoff ungefähr in dem Verhältnisse von 2 : 5 : 20.

Schliesslich will ich noch den Gehalt verschiedener Futtermittel an Nuclein-Phosphor aufführen. Ich bestimmte denselben auf die Weise, dass ich den durch Magensaft unverdaulichen Rückstand mit einem Gemisch gleicher Theile von kohlensaurem Natron und Salpeter zusammenschmolz, die angesäuerte Lösung der Schmelze zur Trockne verdampfte und den Rückstand 15 Minuten auf 110° erhitzte. In dem Filtrate der salpetersauren Lösung des Rückstandes wurde die Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode bestimmt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Es sind enthalten in

| | | |
|-------------------------|----------|---------------------|
| Mohnkuchen | 0,0707 % | Nuclein - Phosphor. |
| Erdnusskuchen | 0,0361 » | » |
| Rapskuchen | 0,0676 » | » |
| Sesamkuchen | 0,0481 » | » |
| Reismehl | 0,0402 » | » |
| Coprakuchen | 0,0335 » | » |

| | | |
|----------------------------------|----------|-------------------|
| Americ. Baumwollsaamen | 0,0670 % | Nuclein-Phosphor. |
| Egypt. Baumwollsaamen | 0,0805 « | « |
| Maismehl | 0,0386 « | « |
| Fleischfuttermehl | 0,0268 « | « |

Analytische Belege.

| Titer. | Schwefelsäure | | | | Barytwasser | | | |
|--------|---------------|---------|------------|-------|-------------|-------------|--|--|
| A | 25 Cc. | entspr. | 0,128517 N | 1 Cc. | entspr. | 0,0023538 N | | |
| B | 25 « | « | 0,128517 N | 1 « | « | 0,0025703 N | | |
| C | 25 » | « | 0,128517 N | 1 « | « | 0,002555 N | | |
| D | 25 » | « | 0,12846 N | 1 « | « | 0,0025337 N | | |
| E | 25 « | « | 0,12846 N | 1 « | « | 0,0025795 N | | |
| F | 25 « | « | 0,12772 N | 1 « | « | 0,002549 N | | |
| G | 25 « | « | 0,1284 N | 1 « | « | 0,002726 N | | |

| Nr. | Anzahl der zum Zurücktitriren gebrauchten Cc. Barytwasser. | Titer | Nr. | Anzahl der zum Zurücktitriren gebrauchten Cc. Barytwasser. | Titer. | Nr. | Anzahl der zum Zurücktitriren gebrauchten Cc. Barytwasser. | Titer. |
|-----|------------------------------------------------------------|-------|-----|------------------------------------------------------------|--------|-----|------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | 28,2 | A | 30 | 44,3 | B | 59 | 46,2 | D |
| 2 | 28,3 | « | 31 | 29,6 | C | 60 | 46,0 | « |
| 3 | 27,4 | B | 32 | 29,5 | « | 61 | 42,6 | C |
| 4 | 27,3 | « | 33 | 32,2 | « | 62 | 42,5 | « |
| 5 | 48,6 | A | 34 | 32,2 | « | 63 | 43,1 | « |
| 6 | 48,6 | « | 35 | 45,0 | « | 64 | 43,1 | « |
| 7 | 27,6 | « | 36 | 45,0 | « | 65 | 47,0 | « |
| 8 | 27,8 | « | 37 | 29,3 | « | 66 | 47,2 | « |
| 9 | 25,6 | F | 38 | 29,2 | « | 67 | 41,9 | D |
| 10 | 25,7 | « | 39 | 31,0 | « | 68 | 42,0 | « |
| 11 | 51,2 | A | 40 | 31,0 | « | 69 | 41,6 | E |
| 12 | 51,1 | « | 41 | 45,0 | « | 70 | 41,8 | « |
| 13 | 27,9 | « | 42 | 45,2 | « | 71 | 46,9 | « |
| 14 | 27,8 | « | 43 | 30,8 | « | 72 | 46,8 | « |
| 15 | 30,5 | « | 44 | 30,8 | « | 73 | 36,7 | G |
| 16 | 30,3 | « | 45 | 32,6 | « | 74 | 36,7 | « |
| 17 | 47,9 | B | 46 | 32,6 | « | 75 | 36,8 | « |
| 18 | 47,9 | « | 47 | 44,8 | « | 76 | 36,5 | « |
| 19 | 20,6 | C | 48 | 44,9 | « | 77 | 36,7 | « |
| 20 | 20,7 | « | 49 | 37,4 | D | 78 | 42,8 | « |
| 21 | 22,0 | « | 50 | 37,3 | « | 79 | 43,0 | « |
| 22 | 22,0 | « | 51 | 38,2 | « | 80 | 29,2 | A |
| 23 | 47,6 | « | 52 | 38,3 | « | 81 | 29,3 | « |
| 24 | 47,6 | « | 53 | 48,7 | « | 82 | 30,4 | « |
| 25 | 29,9 | A | 54 | 48,7 | « | 83 | 30,4 | « |
| 26 | 29,8 | « | 55 | 24,3 | « | 84 | 53,5 | « |
| 27 | 29,4 | C | 56 | 24,1 | « | 85 | 53,5 | « |
| 28 | 29,5 | « | 57 | 24,9 | E | | | |
| 29 | 44,3 | B | 58 | 24,9 | « | | | |