

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose.

Von

Dr. Gerhard Lange.

(Der Redaction zugegangen am 7. October 1889.)

Bei der Untersuchung von Futtermitteln, bei der darauf gestützten Berechnung der Verdaulichkeit der Futterbestandtheile, sowie bei der Untersuchung des Darminhaltes und des Kothes der Herbivoren und in vielen anderen Fällen spielt die quantitative Bestimmung der Rohfaser, der Cellulose, eine grosse Rolle.

Franz Schulze¹⁾ hat zuerst gelegentlich seiner Untersuchungen über das «Lignin» darauf aufmerksam gemacht, dass sich durch geeignete Oxydationsmittel die Rohfaser rein, d. h. frei von inkrustirenden Substanzen u. s. w., erhalten lasse. Er benutzte zur Oxydation ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure (auf 20 Gewichtstheile Säure, G. = 1,160, nahm er 3 Gewichtstheile chlorsaures Kali), da es sowohl kräftig genug wirke, als auch, vorsichtig angewandt, die Cellulose fast gänzlich unverändert lasse.

Nach Schulze's Vorgang empfahl Henneberg²⁾, 1 Theil der mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirten Trockensubstanz ebenfalls, 12—14 Tage bei höchstens 15°, mit 0,8 Theilen chlorsauren Kalis und 12 Theilen Salpetersäure, G. = 1,10, in verstöpseltem Gefäss zu behandeln, dann zu filtriren, mit kaltem und heissem Wasser gehörig auszuwaschen, und hier-

¹⁾ Chemisches Centralblatt, 1857, S. 321.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 146, S. 130.

auf den Inhalt des Filters etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang bei ungefähr 60° C. mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu digeriren. Die Masse wird wiederum filtrirt, bis zur Farblosigkeit des Waschwassers mit heissem Wasser gewaschen und endlich mit Alkohol und Aether ausgesüsst.

Holdfleiss¹⁾ hat ein Verfahren angegeben, das darin besteht, dass man in ein trichterförmiges, oben verjüngtes, unten mit einem Asbestpfropfen verschlossenes Gefäss, aufgesetzt auf eine starkwandige Flasche mit Absaugvorrichtung, die zu untersuchende Substanz bringt und, im Dampfstrom, zunächst mit durch 3 Theile heissen Wassers verdünnter fünfprocentiger Schwefelsäure, darauf mit Kalilauge von derselben Concentration auszieht. Endlich wird mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Der von Holdfleiss zu diesen Proceduren benutzte Apparat ist in dessen Publikation abgebildet. Nachdem mit Hülfe der Absaugvorrichtung die Flüssigkeiten von der Rohfaser abgesaugt worden, wird das Trichtergefäss sammt Inhalt getrocknet, gewogen und der Inhalt schliesslich im Tiegel geglüht. Die aschefreie Rohfaser ergibt sich aus der Gewichts-differenz von leerem Gefäss mit Tiegelinhalt (Asbest und trockene Faser) und vollem Gefäss mit Aschenrückstand. Diese Methode erfordert einen Zeitaufwand von etwa 6 Stunden, abgesehen von der zur Austrocknung der Rohfaser erforderlichen Zeit, ist gegenüber den bisherigen entschieden sehr vorthellhaft, aber wegen der dazu erforderlichen Vorrichtungen etwas umständlich zu nennen.

Nach den Versuchen von E. Kern²⁾ bleibt die Cellulose bei successiver Behandlung mit $1\frac{1}{4}\%$ Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}\%$ Kalilauge, wie sie bei der Rohfaserbestimmung erfolgt, durchaus nicht intact, sondern wird merklich angegriffen; so verlor z. B. Papier-Cellulose (scwedisches Filtrirpapier) bei derartiger Behandlung im Mittel aus 6 Versuchen $8,6\%$ an Gewicht.

Bemerkenswerth ist, nach Kern's Versuchen, dass die verdünnte Schwefelsäure für sich allein Cellulose nicht merklich auflöste, was im Einklang mit früheren Angaben von

¹⁾ Landwirthschaftliche Jahrbücher, 1877, Supplement I.

²⁾ Journ. f. Landwirthschaft, 1877.

G. Kühn und H. Schulze steht, dass aber Kalilauge die zuvor mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Substanz angriff, während eine directe Behandlung der Cellulose mit Kalilauge von der erwähnten Stärke ohne Wirkung war. Das von Franz Schulze zur Cellulosebestimmung vorgeschlagene Macerationsverfahren greift Papier-Cellulose nach Kern nicht an; von Einfluss auf den Ausfall der Bestimmung sei die grössere oder geringere Vertheilung.

Eine weitere Methode der Bestimmung der Rohfaser, von H. Müller¹⁾ vorgeschlagen, gründet sich darauf, dass Bromwasser reine Cellulose bei 20° im zerstreuten Tageslicht nicht nachweisbar verändert, dagegen die übrigen Bestandtheile der rohen Pflanzenfaser rasch angreift und in Wasser und Ammoniak löslich macht. Die Ausführung dieser Bestimmungsweise nimmt 2—3 Tage in Anspruch.

J. König hatte früher²⁾ vorgeschlagen, aus dem Kohlenstoffgehalt der Rohfasern ihren Gehalt an reiner Cellulose zu berechnen, was unter der Annahme, dass dem Gemisch der ausser der Cellulose in der Rohfaser enthaltenen Substanzen ein constanter Kohlenstoffgehalt von 55%³⁾ zukomme, nach einer von K. aufgestellten Formel geschehen könne.

E. Kern⁴⁾ behauptet nun, dass die Befolgung dieses Verfahrens zu Irrthümern führen müsse, und sucht diese Behauptung durch Analysenzahlen zu belegen.

C. Krauch⁵⁾ kommt in Folge seiner Untersuchungen zu dem Resultat, dass durch das Schulze'sche Verfahren ein Theil der Cellulose gelöst werde.

Wie aus den angeführten Arbeiten ersichtlich, ist man zur Zeit noch nicht zu einem einheitlichen Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Cellulose, welches allen Anforderungen genügen dürfte, gelangt.

1) Centralblatt f. Agriculturchemie, Bd. 11, S. 273.

2) Landw. Versuchsstation, Bd. 16, S. 419.

3) Journ. f. Landwirthschaft, 1876, S. 262.

4) s. l. c.

5) Landw. Versuchsstation, Bd. XXIV, S. 295.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über das Lignin¹⁾ habe ich mich zur Spaltung desselben in Cellulose und Ligninsäuren der Einwirkung schmelzenden Alkalis bedient und dabei gefunden, dass der Schmelzprocess bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln recht glatt verläuft, und hinsichtlich der Qualität der Cellulose recht gute Ergebnisse liefert. Da nun, wie das Hoppe-Seyler²⁾ ebenfalls nachgewiesen, die Cellulose beim Schmelzen mit stärkstem Aetzalkali bis zu 200° merkbar nicht angegriffen wird, so erschien es geboten, daraufhin eine neue Methode der quantitativen Bestimmung der Cellulose zu gründen. Nach mehrfachen, in dieser Hinsicht ausgeführten Versuchen möchte ich folgendes einfache und dabei recht genaue Verfahren vorschlagen:

Je 10 gr. der auf ihren Cellulosegehalt zu untersuchenden Substanz werden mit dem 3—4fachen Gewicht reinen Aetzalkalis und etwa 30—40 ebem. Wasser in eine geräumige, ziemlich steile tubulirte Retorte gebracht, diese sodann mittelst eines Glasstöpsels geschlossen und im Oelbade erhitzt. Die Temperatur des Oelbades wird durch ein Thermometer, dessen Kugel sich mit dem Boden der Retorte in gleicher Höhe befindet, gemessen. Bei etwa 140° tritt unter lebhaftem Schäumen das Sieden ein; die Temperatur wird nach und nach bis gegen 180° gesteigert, und das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt. Das Aufschäumen ist dann vorüber, die Massen in der Retorte fallen zusammen, glätten sich und trocknen schliesslich ein: Ende der Reaction. Die Retorte wird nun aus dem Oelbade entfernt, der Inhalt nach dem Erkalten auf etwa 80° mit heissem Wasser versetzt und vorsichtig unter gründlichem Nachwaschen mit heissem, schliesslich mit kaltem Wasser in ein Becherglas gespült. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch alsbald ein dickflockiger Niederschlag, durchsetzt von Cellulosetheilchen, die in der starken Lauge noch suspendirt geblieben waren, entsteht; durch die Säure wird die Cellulose

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift, Bd. XIV, S. 15 u. s. w.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift, Bd. XIII, S. 84.

quantitativ ausgefällt. Der Inhalt des Becherglases wird nun durch vorsichtigen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge eben schwach alkalisch gemacht, so dass alle ausgefällten Substanzen mit Ausnahme der Cellulose wieder in Lösung gehen. Mit starker Wasserstrahlpumpe wird nun über einen aus einem Stück bestehenden siebartig fein durchlöchernten Platinkegel abgesaugt, der Rückstand im Trichter tüchtig mit heissem und kaltem Wasser nachgewaschen, aus dem Trichter entfernt, in Alkohol digerirt, wieder abgesaugt und mit Aether gewaschen, schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Durch Veraschen des Rückstandes und Subtraction des Gewichts der Asche vom Gesamtgewicht des erhaltenen Productes findet man den Gehalt an reiner Cellulose. Der ganze Process erfordert bei einiger Uebung einen Zeitaufwand von nur 5—6 Stunden und bietet den Vortheil grosser Genauigkeit des erhaltenen Resultates, da ja die Cellulose, wie oben bemerkt, durch das Schmelzen nicht angegriffen wird.

Im Folgenden theile ich die quantitativen Ergebnisse mit, welche Schmelzungen gleicher Mengen von Buchen-, Eichen- und Tannenholz, leichten Torfes (in meiner Heimath Hannover als Luffentorf bekannt), Pferdekoth: Rinderkoth geliefert haben. Sämmtliche Materialien wurden nur in feinvertheiltem Zustande angewendet; die Holzarten in Form feingesiebten Sägemehles (rindenfrei); die Kotharten nach vorherigem gründlichen Trocknen auf dem Wasserbade fein zerrieben und ebenfalls gesiebt; der Torf, völlig trocken, fein zerrieben. Vergleiches halber habe ich dieselben Mengen der Versuchsmaterialien auch nach der Schulze'schen Methode behandelt. Ich möchte hier noch bemerken, dass sich die höheren Werthe für erhaltene Cellulose, wie ich solche bei meinen Untersuchungen über das Lignin gefunden, dadurch erklären, dass ich dort das Holz, bevor ich es der Schmelze unterwarf, mit allen möglichen Lösungsmitteln behandelt habe, während ich hier die Holzarten ohne irgendwelche vorherige Behandlung mit Lösungsmitteln u. s. w. geschmolzen habe.

Durch den Schmelzprocess erhaltene Resultate:

	I.	II.	III.
Aus je 10 gr. Buchenholz gewonnen:	5,4 gr.	5,3 gr.	5,35 gr. Cellulose
• Eichenholz	5,5	5,6 »	5,6
• Tannenholz	5,1 »	5,00 »	5,06 »
• leichten Torfes	4,4 »	4,5	4,5
• Pferdekoth	5,3	5,25	5,23
• Rinderkoth	4,55	4,40	4,48

Dieselben Portionen nach der Schulze'schen Methode behandelt ergaben folgende Resultate:

Aus je 10 gr. Buchenholz erhalten:	5,10 gr.	5,05 gr.	5,00 gr. Cellulose
• Eichenholz	5,20	5,2 »	5,25
• Tannenholz	4,8	4,82	4,9 »
• leichten Torfes	4,2	4,23	4,20
• Pferdekoth	4,6	4,8	4,6
• Rinderkoth	4,35	4,30	4,3

Die Schulze'sche Methode liefert demnach durchweg geringere Mengen Cellulose. Die Einwirkung war bei den beiden letzteren Materialien schon nach kürzerer Zeit beendet; die Holzarten benötigten längerer Einwirkung.

Ich habe die auf letztere Weise erhaltenen Cellulose-sorten nochmals mit Aetzalkali geschmolzen und Resultate erhalten, welche beweisen, dass durch die Schulze'sche Methode alle die Rohfaser inkrustirenden Substanzen zerstört werden, dass dadurch nur noch Cellulose erhalten wird.

Die angeführten Zahlen lehren, dass die Schmelzmethode grössere Mengen Cellulose liefert, dass die Cellulose, was auch Krauch schon bemerkte, durch das Schulze'sche Verfahren etwas angegriffen wird, dass daher, da wie oben erwähnt die Cellulose beim Schmelzen mit dem stärksten Alkali nicht angegriffen wird, die Schmelzmethode zur quantitativen Bestimmung der Cellulose entschieden zu empfehlen ist. Sie empfiehlt sich ausserdem durch die Schnelligkeit, mit der sie auszuführen ist; dürfte daher für die Praxis von einigem Werth sein.