

Zur Kenntniss der Rohfaserbestimmung.

Von

Dr. S. Gabriel.

(Mittheilung aus dem thierchemischen Institut der Universität Breslau.)
(Der Redaction zugegangen am 9. Januar 1892.)

Vor längerer Zeit hat M. Hönig¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der Rohfaser (und Stärke) angegeben, welche sich auf die Beobachtung stützt, dass sowohl Eiweiss wie Stärke beim Erhitzen mit Glycerin auf 210° C. in Lösung gehen, bezw. in wasserlösliche Producte verwandelt werden, während Cellulose bei der gleichen Behandlungsweise nicht angegriffen wird. Die von Hönig mitgetheilten vier Beleganalysen beziehen sich sämmtlich auf Getreidearten, wie denn überhaupt seine Methode speciell für die Analyse der Cerealien berechnet zu sein scheint. Die Einzelanalysen stimmen gut überein: allerdings erregt es von vornherein Befremden, wenn Hönig den Cellulosegehalt des Hafers, nach seiner Methode bestimmt, zu 20,52% angibt, eine Zahl, welche etwa 10% über dem Durchschnitt liegt, während der gleichzeitig ermittelte Gehalt an Stärke (44,24%) ebensoviel hinter dem Durchschnitt zurückbleibt. Auch wird man dem Autor schwerlich beipflichten können, wenn er meint, der Stickstoffgehalt der nach seiner Methode isolirten Rohfaser sei zu vernachlässigen, da derselbe höchstens 1% betrage. 1% Stickstoff entspricht nach der gewöhnlichen Rechnungsweise 6,25% Stickstoffsubstanz, eine Quantität, welche als sehr hoch bezeichnet werden muss und keineswegs vernachlässigt werden darf, wenn man grobe Fehler vermeiden will. Ausserdem ist zu beachten, dass der Factor 6,25 gerade im vorliegenden Falle mit grosser

¹⁾ Chemiker-Ztg., 1890, No. 53 u. 54.

Unsicherheit behaftet und eher zu klein als zu gross ist. Die Eiweisskörper erleiden beim Erhitzen mit Glycerin in ähnlicher Weise wie unter der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe tiefgreifende Zersetzungen, welche zur Abspaltung von immer stickstoffreicheren Atomcomplexen, in letzter Linie von Ammoniak, führen. Der Stickstoff-Gehalt des bei dieser Reaction hinterbleibenden Rückstandes wird daher voraussichtlich immer kleiner, der Ableitungsfactor für die Berechnung der Stickstoffsubstantz dementsprechend grösser.

Bei der Wichtigkeit der Rohfaserbestimmung für viele agriculturchemische Untersuchungen und der Umständlichkeit des bisher allgemein gebräuchlichen Weender Verfahrens erschien es wünschenswerth, mehr Material zur Beurtheilung der Hönig'schen Methode zu sammeln und die Verwendbarkeit derselben oder des ihr zu Grunde liegenden Principis für die Analyse der landwirthschaftlichen Futtermittel und Fäkalstoffe näher in's Auge zu fassen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. H. Weiske habe ich eine Anzahl diesbezüglicher Versuche ausgeführt, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

Hönig nimmt das Erhitzen in einem eigens dazu construirten Apparate und zwar im Schwefelsäure-Bad vor. Ich habe mich Anfangs gleichfalls eines solchen Apparates bedient, dann aber gefunden, dass man jede Heizflüssigkeit entbehren und ohne Weiteres über freiem Feuer, am besten unter Anwendung eines sogenannten Pilzbrenners, erhitzen kann. Diese Arbeitsweise bietet nicht nur den Vortheil grösserer Bequemlichkeit, sondern gestattet auch ein weit schnelleres und sichereres Reguliren der Temperatur, was bei dem meist eintretenden starken Schäumen der Masse von Wichtigkeit ist.

Da es sich bei den vorliegenden Versuchen ausschliesslich um die Bestimmung der Rohfaser handelte, so konnten alle Operationen, welche nur die Abtrennung der Stärke zum Zweck haben, ausgeschieden werden. Das Verfahren nahm daher folgende einfachere Gestalt an, in welcher wir dasselbe als Glycerin-Verfahren bezeichnen wollen:

In einen 250 cbcm. fassenden Kolben bringt man 2 gr. fein gepulverte Substanz, 60 cbcm. Glycerin, senkt ein

Thermometer ein und erhitzt auf einem Drahtnetz. Bei 130° tritt in der Regel stürmische Reaction und lebhaftes Aufschäumen ein. Man mässigt deshalb die Hitze und bringt den etwa aufsteigenden Schaum durch Umschwenken des Kolbens immer wieder zum Sinken. Die durch den Schaum über das Niveau der Flüssigkeit emporgehobenen Substanztheilchen können durch entsprechendes Wenden des Gefässes leicht wieder in dieselbe zurückgebracht werden. Bei 160° ist die Hauptreaction in der Regel vorüber. Man vergrössert daher die Flamme und steigert die Temperatur allmählig auf 210°. Nun lässt man auf 140° erkalten, entleert den Inhalt des Kolbens in eine Schale, in welcher sich 200 ccm. heisses Wasser befinden, spült mit heissem Wasser nach, rührt um, lässt gut absitzen und zieht die überstehende Flüssigkeit mit einem mit Leinwand überspannten Heber ab. Man kocht noch einmal mit 200 ccm. Wasser auf, hebert wiederum ab, bringt auf ein gewogenes Filter, vollendet das Auswaschen mit heissem Wasser, heissem Alkohol und Aether, trocknet und wägt. In der gewogenen Rohfaser wird wie bei der Weender Methode Stickstoffsubstanz und Asche bestimmt und die Summe beider in Abzug gebracht.

In der eben beschriebenen Art und Weise habe ich zunächst zwei Futtermittel — eine Körnerfrucht (gelbe Lupine) und eine Rauhfutterart (Wiesenheu) — analysirt; gleichzeitig bestimmte ich den Rohfaser-Gehalt beider Stoffe auch nach der Weender Methode und erhielt dabei folgende Resultate:

Glycerin-Methode.				Weender Methode.			
Gelbe Lupine.							
tr. Substanz.	Rohfaser		Mittel	tr. Substanz.	Rohfaser		Mittel
gr.	N-u. Asche-frei	°/o	°/o	gr.	N-u. Asche-frei	°/o	°/o
	gr.				gr.		
1,8872	0,4040	21,41	21,00	3,0052	0,4928	16,40	16,63
1,8872	0,3931	20,83		3,0003	0,4999	16,66	
1,8872	0,4092	21,68		3,0014	0,4922	16,40	
1,8872	0,3881	20,57		3,0030	0,5020	16,75	
1,8872	0,3873	20,52		3,0021	0,5082	16,93	
Gehalt der Rohfaser an Asche 2,79°/o				Gehalt der Rohfaser an Asche 0,42°/o			
»	»	»	N 1,56°/o	»	»	»	N 0,12°/o

Glycerin-Methode.

Weender Methode.

Heu.

tr. Substanz. gr.	Rohfaser		Mittel	tr. Substanz. gr.	Rohfaser		Mittel
	N-u. Asche frei gr.	°/o			N-u. Asche frei gr.	°/o	
1,9172	0,7351	38,34	37,75	3,0035	0,7788	25,93	26,28
1,9172	0,7486	39,05		3,0034	0,7789	25,93	
1,9172	0,7000	36,51		3,0037	0,8106	26,99	
1,9172	0,7114	37,11					
Gehalt der Rohfaser an Asche 3,03 °/o				Gehalt der Rohfaser an Asche 1,44 °/o			
» » » » N 0,99 °/o				» » » » N 0,22 °/o			

Wie aus vorstehenden Zahlen ersichtlich, stimmen die einzelnen Analysen bei der Lupine leidlich gut überein. Beim Heu dagegen ist die Uebereinstimmung eine mangelhafte und kaum den bescheidenen Ansprüchen genügend, welche wir an die Genauigkeit der Weender Methode zu stellen berechtigt sind.

Der Stickstoff-Gehalt der nach dem Glycerin-Verfahren abgeschiedenen Rohfaser ist sehr bedeutend; derselbe erreicht nicht nur die von Hönig als Maximum bezeichnete Grenze von 1 °/o, sondern überschreitet sie bei der eiweissreichen Lupine ganz beträchtlich, so dass die Glycerin-Rohfaser — wie sie der Kürze halber genannt sein möge — 13mal so viel Stickstoff enthält, als die nach der Weender Methode dargestellte. Da mit der Menge des Stickstoffs auch der Fehler wächst, welchen wir bei der Berechnung der Stickstoffsubstantz begehen, so muss der Stickstoff-Reichthum der Glycerin-Rohfaser die Genauigkeit der Resultate entschieden ungünstig beeinflussen.

Das von uns beobachtete Zurückbleiben von Stickstoffsubstantz in der Rohfaser ist nicht vereinbar mit der Angabe von Hönig, dass die Eiweisskörper beim Erhitzen mit Glycerin auf 210° in Wasser und Alkohol lösliche Producte liefern. Aus diesem Grunde habe ich die diesbezüglichen Versuche wiederholt und konnte Folgendes feststellen: Erhitzt man 1 gr. Fibrin mit 60 cbcm. Glycerin, so wird der Eiweisskörper nur sehr schwer angegriffen. Selbst bei 200° schwimmt noch der grösste Theil des Fibrins als klumpige Masse in der Flüssigkeit umher. Beim Steigern der Temperatur auf 210° wird es allerdings bis auf einen kleinen Rest gelöst; vermischt

man jedoch die Lösung mit Wasser oder Alkohol, so erhält man flockige Niederschläge. Die Prüfung von Eialbumin und Conglutin führte zu denselben Resultaten. Mithin ist schon das Princip der Hönig'schen Methode nicht ganz einwandfrei.

Das auffälligste Ergebniss, welches obige Zahlen zum Ausdruck bringen, tritt uns in der Thatsache entgegen, dass wir nach dem Glycerin-Verfahren weit mehr Rohfaser erhalten, als nach der Weender Methode. Wenn nun auch die letztere keineswegs als Norm hingestellt werden soll, so ist doch der Unterschied von 11%, welchen wir beim Heu beobachten, so erheblich, dass wir gezwungen sind, ihn zu Ungunsten der Glycerin-Methode auszulegen. Denn es würde allen unseren Erfahrungen über die Beständigkeit der Cellulose widersprechen, wenn wir annehmen wollten, dass beim Weender Verfahren 11% Heu-Rohfaser (das sind 40% der Gesamtmenge) verloren gehen. Viel näherliegend ist die Annahme, dass die Glycerin-Rohfaser nicht nur durch stickstoffhaltige, sondern auch durch stickstofffreie, nicht celluloseartige Stoffe verunreinigt ist. Von der Berechtigung dieser Annahme kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Glycerin-Rohfaser mit 1/4procentiger Schwefelsäure zwei Minuten lang kocht, filtrirt und das Filtrat auf seine Fähigkeit, Kupferoxyd zu reduciren, prüft. Ich erhielt sowohl bei Lupinen- wie Heu-Rohfaser positive Resultate, und zwar war die Menge des Kupferoxyduls recht beträchtlich. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass sowohl die Eiweisskörper als die stickstofffreien Stoffe durch Erhitzen mit Glycerin nur unvollkommen aufgeschlossen werden, aus diesem Grunde muss von der Verwendung der Glycerin-Methode für die Zwecke der agriculturchemischen Analyse abgesehen werden¹⁾.

¹⁾ Wenn man genau nach Hönig verfährt, so würde man den Fehler, welcher in der unvollkommenen Aufschliessung der stickstofffreien Stoffe besteht, vermeiden. Hönig erhitzt nämlich den Alkohol-Aether-Niederschlag, «um ein besseres Filtriren zu ermöglichen», mit verdünnter Salzsäure. Ich habe mich vergeblich bemüht, die Hönig'sche Methode in ihrer ursprünglichen Fassung bis zu Ende durchzuführen. Alle darauf gerichteten Versuche scheiterten an der Unmöglichkeit, die schleimigen Reactionsproducte zu filtriren.

Von der Thatsache ausgehend, dass Glycerin viele Metalloxyde löst, habe ich versucht, die Wirkung desselben auf die Nährstoffe der Vegetabilien dadurch energischer zu gestalten, dass ich eine gewisse Menge Kaliumhydroxyd darin auflöste.

Erhitzt man 2 gr. Fibrin, Eieralbumin, Conglutin oder irgend einen andern Eiweisskörper mit einer Lösung von 2 gr. Kali in 60 chem. Glycerin, so beobachtet man, dass die Substanz schon bei 140° sehr leicht und vollständig gelöst wird; die resultirende Lösung lässt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischen. — Ebenso liefert Stärke unter den angeführten Bedingungen sehr schnell in Wasser lösliche Producte.

Was die Wirkung des Kalis auf Cellulose selbst betrifft, so wissen wir, dass dieselbe nicht nur von der verdünnten Weender Kalilauge nicht angegriffen wird, sondern auch sehr concentrirten Laugen Widerstand leistet. Nach Hoppe-Seyler¹⁾ erleidet Papier selbst beim Erhitzen mit stärkster Kalilauge auf 200° «keine erkennbare Aenderung», eine Beobachtung, auf welche G. Lange²⁾ sogar eine quantitative Bestimmung der Rohfaser gegründet hat. Mithin lag kein Grund vor, in der Normirung der dem Glycerin zuzusetzenden Kalimenge besonders ängstlich zu sein. Da jedoch vorauszusehen war, dass ein grösserer Ueberschuss von Kali die dem Erhitzen folgenden Operationen nur erschweren würde, so erschien es wünschenswerth, das Minimum von Kali ausfindig zu machen, welches sicher genügt, um ein vollkommenes Aufschliessen der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffe zu ermöglichen.

Zu diesem Zwecke wurden in der gelben Lupine Rohfaserbestimmungen nach einer Methode ausgeführt, welche sich von der oben angegebenen nur dadurch unterscheidet, dass statt des reinen Glycerins eine Lösung von Kali in Glycerin zur Anwendung kam, und dass die Temperatur nicht bis 210°, sondern nur bis 180° gesteigert wurde. Die Menge des Kalis

¹⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XIII, S. 77.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. XIV, S. 283.

wurde so bemessen, dass die schwächste Lösung in ihrer Concentration etwa der Weender Kalilauge entsprach, nämlich 0,8 gr. auf 60 ccm. Glycerin enthielt: die übrigen Lösungen waren stärker.

Ueber die Wirkungsweise dieser Reagentien geben nachstehende Analysenresultate Auskunft:

Rohfaserbestimmungen in gelber Lupine.

0,8 gr. Kali, 60 ccm. Glycerin.

tr. Sbstnz. gr.	Rohfaser N- u. Asche-frei gr.	°o	Mittel °o
1,8872	0,3451	18,29	18,20
1,8872	0,3432	18,19	
1,8872	0,3418	18,11	

Gehalt der Rohfaser an Asche 2,19 %
 » » » » N 0,11 %

1,0 gr. Kali, 60 ccm. Glycerin.

1,8872	0,3220	17,06	16,95
1,8872	0,3152	16,70	
1,8872	0,3224	17,08	

Gehalt der Rohfaser an Asche 3,07 %
 » » » » N 0,10 %

1,5 gr. Kali, 60 ccm. Glycerin.

1,8872	0,3248	17,21	17,15
1,8872	0,3179	16,85	
1,8872	0,3282	17,39	

Gehalt der Rohfaser an Asche 2,78 %
 » » » » N 0,08 %

2,0 gr. Kali, 60 ccm. Glycerin.

1,8872	0,3238	17,16	17,04
1,8872	0,3161	16,75	
1,8872	0,3250	17,22	

Gehalt der Rohfaser an Asche 3,16 %
 » » » » N 0,09 %

0,8 gr. Kali sind demnach noch nicht genügend, um alle nicht celluloseartige Substanz zu zerstören, dagegen ist mit 1,0 gr. Kali bereits das Maximum der Wirkung erreicht; eine weitere Steigerung dieser Menge auf 1,5 gr. und 2,0 gr. ist

auf die Höhe der Resultate ohne bemerkbaren Einfluss. In allen folgenden Fällen ist daher stets auf 60 cbcm. Glycerin 2,0 gr. Kali verwandt worden.

Vergleichen wir ferner die Resultate der Glycerin- mit denen der Glycerin-Kali-Methode, so erkennen wir, dass wir nach letzterer weniger Rohfaser erhalten, und zwar kommen die ermittelten Werthe den nach der Weender erhaltenen sehr nahe.

Der Stickstoffgehalt der isolirten Rohfaser ist ein sehr geringer; der eine von den beiden der Glycerin-Methode anhaftenden Fehlern ist also so gut wie vollständig vermieden.

Die weitere Frage, ob der Rohfaser noch stickstofffreie, reducirende Substanzen beigemischt sind, konnte vorerst bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials durch directe Versuche nicht entschieden werden. Die nahe Uebereinstimmung der nach dem Weender und dem Glycerin-Kali-Verfahren erhaltenen Resultate machte eine solche Beimischung nicht gerade wahrscheinlich.

Um über diesen Punkt in's Klare zu kommen und ausserdem zu prüfen, ob die Glycerin-Kali-Methode einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig ist, wurden mit derselben und gleichzeitig nach dem Weender Verfahren eine Anzahl von Analysen ausgeführt, welche sich auf nachstehende, sehr verschiedenartige Substanzen bezogen:

Glycerin-Kali-Methode.				Weender Methode.			
Heu.							
tr. Substanz. gr.	Rohfaser N- u. Asche-frei " "	" "	Mittel " "	tr. Substanz. gr.	Rohfaser N- u. Asche-frei gr.	" "	Mittel " "
1,9172	0,5143	26,83	} 26,70	—	—	—	—
1,9172	0,5130	26,76		S. Seite 373.			
1,9172	0,5081	26,50					
Gehalt der Rohfaser an Asche			4,07 %	Gehalt der Rohfaser an Asche			3,28 %
»	»	» N	0,06 %	»	»	» N	0,44 %
Schafkoth.							
1,8298	0,5594	30,57	} 30,08	3,0013	0,8589	28,62	} 28,69
1,8298	0,5334	29,15		3,0027	0,8390	27,94	
1,8298	0,5585	30,52		3,0033	0,8865	29,52	
Gehalt der Rohfaser an Asche			10,44 %	Gehalt der Rohfaser an Asche			3,28 %
»	»	» N	0,16 %	»	»	» N	0,44 %

Glycerin-Kali-Methode.

Weender Methode.

Gerstestroh.

tr. Substanz. gr.	Rohfaser		Mittel %	tr. Substanz. gr.	Rohfaser		Mittel %
	N- u. Asche-frei gr.	%			N- u. Asche-frei gr.	%	
1,8668	0,8250	44,19	43,76	3,0044	1,1822	39,35	39,51
1,8668	0,8008	42,90		3,0025	1,1933	39,74	
1,8668	0,8252	44,20		3,0021	1,1842	39,45	
Gehalt der Rohfaser an Asche 3,60 %				Gehalt der Rohfaser an Asche 1,10 %			
» » » » N 0,07 %				» » » » N 0,14 %			

Hafer.

1,8566	0,2721	14,66	14,21	2,9969	0,3204	10,69	10,92
1,8566	0,2601	14,01		2,9986	0,3357	11,20	
1,8566	0,2590	13,95		3,0071	0,3268	10,87	
Gehalt der Rohfaser an Asche 4,16 %				Gehalt der Rohfaser an Asche 1,29 %			
» » » » N 0,07 %				» » » » N 0,20 %			

Rüben.

1,9048	0,1029	5,40	5,33	2,8806	0,1321	4,59	4,96
1,9048	0,0993	5,21		2,8681	0,1444	5,03	
1,9048	0,1025	5,38		2,8646	0,1503	5,25	
Gehalt der Rohfaser an Asche 19,50 %				Gehalt der Rohfaser an Asche 8,38 %			
» » » » N — %				» » » » N 0,21 %			

Kartoffeln.

1,8866	0,0733	3,89	3,77	2,8167	0,0516	1,83	1,91
1,8866	0,0646	3,42		2,8120	0,0503	1,79	
1,8866	0,0756	4,01		2,8146	0,0605	2,11	
Gehalt der Rohfaser an Asche 6,44 %				Gehalt der Rohfaser an Asche 6,25 %			
» » » » N — %				» » » » N 0,22 %			

Buchenholz.

1,7818	1,1012	61,80	60,36	2,9394	1,8094	61,25	60,39
1,7818	1,0644	59,74		2,9399	1,7950	61,06	
1,7818	1,0609	59,54		2,9430	1,7319	58,85	
Gehalt der Rohfaser an Asche 1,56 %				Gehalt der Rohfaser an Asche 1,22 %			
» » » » N 0,05 %				» » » » N 0,11 %			

Vorstehende Zahlen liefern nur insofern eine Bestätigung der bei der Analyse der Lupinen erhaltenen Resultate, als der Stickstoffgehalt der Rohfaser ein minimaler ist. Da derselbe im Durchschnitt 0,07 % entsprechend 0,5 % Stickstoffsubstanz nicht übersteigt, so würde die Berücksichtigung dieser

Menge bei einem Rohfasergehalt von 20% den letzteren um 0,10% erniedrigen. In Anbetracht der Ungenauigkeiten, mit welchen Rohfaserbestimmungen unvermeidlich verknüpft sind, dürfte diese geringfügige Correctur in vielen Fällen ohne Schaden zu vernachlässigen sein. Es würde dann genügen, die gewogene Rohfaser zu veraschen und die Asche in Abzug zu bringen.

Die einzelnen Analysen weisen ziemlich gute Uebereinstimmung auf. Im Uebrigen stimmen die Resultate der Glycerin-Kali-Methode mit denen des Weender Verfahrens in einigen Fällen annähernd überein, in anderen fallen sie nicht unbeträchtlich höher aus.

Die angeführten Daten lassen einen sicheren Schluss auf die Brauchbarkeit der Glycerin-Kali-Methode noch nicht zu. Die ermittelten Werthe können als dem wahren Rohfasergehalt entsprechend nur dann anerkannt werden, wenn nachgewiesen ist, dass die Rohfaser keine stickstofffreien, nicht celluloseartige Stoffe mehr enthält.

Zum Zwecke dieses Nachweises wurden 0,4 bis 1 gr. Rohfaser mit 25 ccm. 1%iger Schwefelsäure erhitzt und zwar nur bis zum beginnenden Sieden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht, mit Seignettesalzlösung versetzt, nochmals filtrirt, zum Kochen erhitzt und mit einigen Tropfen Kupferlösung geprüft. Hierbei trat in allen Fällen Kupfer-Reduction ein. Die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls war allerdings recht verschieden, bei der Lupine z. B. verschwindend gering, beim Stroh und beim Schafkoth nicht unerheblich. Sehr bemerkenswerth ist es, dass Reduction auch da beobachtet wurde, wo die Resultate der Glycerin-Kali- und Weender Methode ganz oder annähernd übereinstimmten. Die Uebereinstimmung kann also nur dadurch zu Stande gekommen sein, dass sich die Fehler beider Methoden zu demselben Gesamtwert summirten.

Wollte man aus der beobachteten Kupfer-Reduction auf die Anwesenheit stickstofffreier Stoffe schliessen, so könnte dagegen der Einwand erhoben werden, dass vielleicht die Cellulose selbst das Material für die reducirende Substanz ge-

liefert hat. E. Kern¹⁾ hat nämlich in Uebereinstimmung mit älteren Beobachtungen von Kühn, Aronstein und Schultze²⁾ nachgewiesen, dass Cellulose weder von 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure, noch 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Kalilauge nennenswerth angegriffen wird, dass aber die mit 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure gekochte Cellulose nunmehr gegen Kalilauge viel empfindlicher ist. In Folge dessen gehen bei Ausführung der Weender Methode nach Kern's Versuchen 8,9% Rohfaser verloren. In allerneuester Zeit macht Hoffmeister³⁾ im Anschluss an seine Studien «über die Formen der Cellulose» darauf aufmerksam, dass die Cellulose durch die verschiedensten Agentien, selbst schon durch Wasserdampf, in der Art modificirt wird, dass sie sich nun in fünfprocentiger und noch verdünnterer Natronlauge auflöst. Durch fortgesetzte Behandlung mit dem Schultze'schen Chlorgemisch kann man Cellulose schliesslich vollständig in die natronlösliche Modification überführen, welche von Hoffmeister auf Vorschlag von B. Tollens Cellulosegummi genannt wird. Diese That- sachen legen die Annahme nahe, dass die Cellulose auch um- gekehrt nach der Behandlung mit Glycerin-Kalilauge von Säuren leichter angegriffen wird, und dass die von uns beobachtete Kupfer-Reduction möglicherweise auf Rechnung dieser ge- steigerten Empfindlichkeit zu setzen ist.

Um über die Berechtigung dieses Einwandes zu ent- scheiden, wurden je 2 gr. schwedisches Filtrirpapier und ent- fettete Baumwolle mit 60 ccm. Glycerin und 2 gr. Kali ganz wie bei der Rohfaserbestimmung allmähig auf 180° erhitzt, die alkalische Flüssigkeit durch Waschen mit Wasser entfernt, und die rückständige Masse mit 100 ccm. 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt. Die Prüfung der so erhaltenen Flüssigkeit auf Reductionsfähigkeit fiel vollständig negativ aus. In zwei andern Fällen wurde das Kochen eine halbe Stunde lang fortgesetzt. Die abgegossene Flüssigkeit

1) Journal f. Landw., 1876, S. 19.

2) Journal f. Landw., 1865, S. 304.

3) Landw. Versuchsst., Bd. 39, S. 461.

lieferte jetzt Kupferoxydul, aber in so geringer Menge, dass es erst nach mehrstündigem Stehen als Anflug auf dem Boden des Gefässes wahrgenommen werden konnte.

Wenn es mithin auch keinem Zweifel unterliegen kann, dass die durch Glycerin-Kalilauge isolirte Rohfaser noch stickstofffreie, nicht celluloseartige Stoffe enthält, so konnte dieser Umstand doch der Methodik der Rohfaserbestimmung keine ernstlichen Schwierigkeiten bereiten. Einerseits liess sich feststellen, dass bereits einmaliges Aufkochen mit sehr verdünnter Säure genügt, um diese Stoffe zu verzuckern und zu lösen, andererseits wird Cellulose selbst dabei nicht angegriffen.

Um über die Wirkungsweise der Glycerin-Kalilauge und etwaiger nachfolgender Säurebehandlung auch nach der quantitativen Seite hin sichere Aufschlüsse zu erlangen, habe ich einige Versuche mit schwedischem Filtrirpapier angestellt. Dasselbe zeigte einen Wassergehalt von 6,62% und einen Aschegehalt von 0,38%, aus der Differenz berechnet sich demnach die Rohfaser zu 93,00%. Dreimal je 2 gr. dieses Papiers wurden nun genau nach der Glycerin-Kali-Methode analysirt und lieferten folgende Cellulosemengen:

Rohfaser N- u. Asche-frei gr.	%	Mittel %
1,6952	84,76	84,37
1,6774	83,87	
1,6894	84,47	

Von den ursprünglich vorhandenen 93,00% Cellulose werden 84,37% wieder erhalten, 8,63% gehen verloren. Diese Zahl deckt sich mit der von E. Kern für die Weender Methode ermittelten Verlustziffer und lässt erkennen, dass die beiden Methoden in Bezug auf Genauigkeit ungefähr gleichwerthig sind. Sie präcisirt ferner die oben erwähnte Angabe Hoppe-Seyler's und zeigt, dass die auf dieselbe gegründete Rohfaserbestimmung von G. Lange nicht über die Genauigkeitsgrenze des Weender Verfahrens hinausgehen kann. In der That weisen die Einzelresultate der Lange'schen Beleganalysen selbst bei Anwendung von 10 gr. Substanz noch Differenzen von 1% auf.

Dasselbe Papier wurde noch einmal in der Weise analysirt, dass es vor dem Abfiltriren einmal mit 200 cbcm. 0,6 procentiger Salzsäure aufgeköcht wurde. Dabei ergaben sich folgende Cellulosemengen:

Rohfaser N- u. Asche-frei gr.	%	Mittel %
1,6856	84,28	84,23
1,6813	84,07	
1,6866	84,33	

Das Resultat ist dasselbe wie vorher. Durch die Behandlung mit Salzsäure findet, wie nicht anders zu erwarten, ein weiterer Verlust von Rohfaser nicht statt. Die letzten Reste von stickstofffreien Substanzen kann man daher dadurch aus der Rohfaser entfernen, dass man dem zweimaligen Erhitzen mit Wasser ein einmaliges Aufkochen mit 0,6 procentiger Salzsäure folgen lässt. Die in dieser Weise modificirte Glycerin-Kali-Methode wurde nun auf die schon früher analysirten Substanzen angewandt und zwar mit folgendem Resultat:

tr. Sbstanz. gr.	Rohfaser N- u. Asche-frei gr.	%	Mittel %
Lupine.			
1,8872	0,3121	16,54	16,49
1,8872	0,3120	16,53	
1,8872	0,3092	16,38	

Gehalt der Rohfaser an Asche 0,46 %

» » » » N 0,01 %

Heu.			
1,9172	0,4626	24,13	24,11
1,9172	0,4618	24,08	
1,9172	0,4623	24,11	

Gehalt der Rohfaser an Asche 1,25 %

» » » » N 0,01 %

Schafkoth.			
1,8298	0,4402	24,06	24,69
1,8298	0,4533	24,80	
1,8298	0,4614	25,22	

Gehalt der Rohfaser an Asche 4,01 %

» » » » N 0,07 %

Gerstestroh.

tr. Substanz. gr.	Rohfaser N- u. Asche-frei gr.	o _o	Mittel o _o
1,8668	0,7510	40,23	40,06
1,8668	0,7447	39,89	
1,8668	0,7478	40,06	

Gehalt der Rohfaser an Asche 1,22 %

» » » » N 0,06 %

Hafer.

1,8566	0,2089	11,25	11,22
1,8566	0,2058	11,08	
1,8566	0,2105	11,34	

Gehalt der Rohfaser an Asche 1,63 %

» » » » N 0,06 %

Rüben.

1,9048	0,0861	4,52	4,83
1,9048	0,0917	4,81	
1,9048	0,0985	5,17	

Gehalt der Rohfaser an Asche 9,44 %

» » » » N — %

Buchenholz.

1,7818	1,0123	56,81	56,50
1,7818	0,9981	56,02	
1,7818	1,0090	56,68	

Gehalt der Rohfaser an Asche 0,08 %

» » » » N — %

Stellen wir die Mittelwerthe mit den nach der Weender Methode erhaltenen zusammen,

Substanz.	Glycerin-Kalt-Methode.	Weender Methode.
Lupine	16,49	16,63
Heu	24,11	26,28
Schafkoth	24,69	28,69
Gerstestroh	40,06	39,51
Hafer	11,22	10,92
Rüben	4,83	4,96
Buchenholz	56,50	60,39

so können wir bei Lupine, Stroh, Hafer und Rüben vollständige oder doch sehr annähernde Uebereinstimmung con-

statiren, dagegen erhalten wir bei den übrigen Substanzen nach der Glycerin-Kali-Methode weniger Rohfaser; beim Schafkoth erreicht der Unterschied die Höhe von 4%.

Aus den Versuchen mit Filtrirpapier geht hervor, dass Papiercellulose bei der Behandlung mit Glycerin-Kalilauge nicht stärker angegriffen wird, als beim Kochen mit 1 $\frac{1}{4}$ procentiger Kalilauge und Schwefelsäure. Es wäre jedoch denkbar, dass Cellulose-Arten verschiedener Provenienz sich verschieden verhielten.

Wollten wir von diesem Gesichtspunkt aus die obigen Differenzen erklären, so müssten wir erwarten, dass die typische Holzcellulose auch stärker wirkenden Reagentien erfolgreich Widerstand leistet, während die zarte Rüben-cellulose bei der Behandlung mit kalihaltigem Glycerin in höherem Maasse der Zerstörung anheimfällt, als beim Kochen mit den Weender Flüssigkeiten. Die Thatsachen entsprechen jedoch diesen Erwartungen keineswegs und bieten ihnen deshalb keinerlei Stütze.

Geht man von der Ansicht aus, dass der in Lösung gehende Antheil der Cellulose bei beiden Methoden gleich ist, so können die vorhandenen Unterschiede nur den stickstofffreien Körpern zur Last gelegt werden. Wir müssen annehmen, dass nach der Glycerin-Kali-Methode die stickstofffreien, nicht celluloseartigen Stoffe vollkommener aufgeschlossen werden, als nach dem Weender Verfahren. Die Eigenschaften der gewöhnlichsten Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Pektinstoffe) lassen sich mit dieser Annahme allerdings kaum vereinbaren, dagegen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, dass es sich um diejenigen Kohlenhydrate handelt, welche bei der Hydrolyse Pentaglycosen liefern und von B. Tollens, E. Schulze und deren zahlreichen Mitarbeitern in vielen Vegetabilien nachgewiesen worden sind¹⁾. Diese Stoffe werden zwar als in Alkalien löslich beschrieben, dass jedoch diese

¹⁾ Sehr bemerkenswerth sind in dieser Beziehung die Beobachtungen, welche E. Schulze an der Rohfaser der Lupinenschalen gemacht hat. Landw. Jahrbücher, Bd. XXI, S. 92.

Lösung keineswegs sehr glatt und vollständig erfolgt, geht z. B. aus den neuesten Angaben von B. Tollens hervor. Derselbe erhielt aus Weizenstroh bei zweitägigem Digeriren desselben mit 5procentiger Natronlauge in der Kälte 11,4% Holzgummi. Dasselbe Stroh lieferte bei sechsständigem Erhitzen mit 5procentiger Natronlauge eine Ausbeute von 26%¹⁾. In Uebereinstimmung damit stehen die Erfahrungen, welche wir bei Ausführung der Glycerin-Kali-Methode gemacht haben. Hier gelang es selbst durch Erhitzen mit 3,33procentiger Glycerin-Kalilauge auf 180° nicht, sämtliche Nichtcellulose zu entfernen.

Ob vorstehende Erwägungen für den vorliegenden Fall wirklich zutreffen, können erst weitere specielle Untersuchungen entscheiden; vorläufig muss die Frage, welche von beiden Methoden der Wahrheit näher kommende Werthe gibt, noch als eine offene bezeichnet werden. So viel aber steht fest, dass wir berechtigt sind, die Glycerin-Kali-Methode dem Weender Verfahren als mindestens ebenbürtig an die Seite zu stellen. Ein entschiedener Vorzug der ersteren besteht in der Einfachheit und Schnelligkeit ihrer Ausführung. Drei Einzelanalysen, welche man bequem neben einander ausführen kann, nehmen, vom Beginn des Abwägens bis zur Vollendung des Auswaschens gerechnet, etwa drei Stunden in Anspruch. Die neue Methode verdient daher neben dem Weender Verfahren berücksichtigt zu werden. — Ich gebe zum Schluss noch einmal eine kurze Beschreibung derselben:

2 gr. Substanz werden mit 60 cbcm. Glycerin-Kalilauge²⁾ unter den früher beschriebenen Cautelen auf 180° erhitzt³⁾: Nachdem die Masse auf 140° erkaltet ist, entleert man sie in eine Schale, in welcher sich 200 cbcm. siedendes Wasser befinden.

¹⁾ Landw. Versuchsst., Bd. 39, S. 437.

²⁾ Bei öfterem Bedarf empfiehlt es sich, einen grösseren Vorrath der Lauge zu bereiten. Man löst zu diesem Zweck 33 gr. Kaliumhydroxyd in 1 Liter Glycerin.

³⁾ Hat man es mit sehr eiweissreichen Substanzen, z. B. Lupinen, zu thun, so tritt hierbei der charakterische Geruch nach Acetamid auf.

Man rührt um, lässt gut absitzen und zieht die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mit einem mit Leinwand überspannten Heber ab. Man wiederholt das Aufkochen mit 200 ccm. Wasser noch zweimal, das letzte Mal unter Zusatz von 5 ccm. 25procentiger Salzsäure. Der Niederschlag wird nun wie bei der Weender Methode weiter behandelt, also mit Alkohol und Aether ausgewaschen etc. Nur wird es in vielen Fällen gestattet sein, den ausserordentlich niedrigen Stickstoffgehalt der Rohfaser zu vernachlässigen.