

Über ein einfaches Verfahren, die Verdaulichkeit des Celluloseanteils von Pflanzenfaser, insbesondere von Holzfaser, schätzungsweise zu bestimmen.

Von

P. Waentig und W. Gierisch.

(Mitteilung aus dem Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Dresden
Direktor: Geheimrat Prof. Dr. Ellenberger.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. März 1918.)

Bei der Beurteilung der Verdaulichkeit von Pflanzenfaser spielt die Feststellung des Verholzungsgrades eine ganz wesentliche Rolle.¹⁾ Es steht jetzt so ziemlich fest, daß die verholzte, ligninhaltige Faser unverdaulich ist, während die von den verholzenden Substanzen befreite Zellwand dem Angriff der verdauenden Agentien des Pflanzenfressers im hohen Grade unterliegt.

Besonders für die Holzarten ist der Gehalt an Lignin-Substanzen von ausschlaggebender Wichtigkeit. Diese sind die hauptsächlichste, vielleicht einzige Ursache der Unverdaulichkeit der natürlichen Holzfaser. Die in den letzten Jahren ausgeführten Ausnutzungsversuche mit verschiedengradig aufgeschlossenem Holzmaterial haben zur Evidenz erwiesen, daß eine gründliche Trennung der Lignin-Substanz von der Faser erforderlich ist, um ein einigermaßen hochgradig verdauliches Material zu erhalten.²⁾

Diese Trennung unter Erzielung eines für Futterzwecke brauchbaren Produktes ist unseres Wissens bisher nur durch Auflösen und Herauswaschen der Lignin-Substanz aus der Holz- faser, nicht aber durch mechanische Abtrennung mit Hilfe

¹⁾ Vgl. Haberlandt und Zuntz, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wissensch. 1915, S. 699.

²⁾ Vgl. W. Ellenberger und P. Waentig, Deutsch. Landw. Presse 1917, Nr. 41, 42 und Nr. 76.

physikalischer und chemischer Hilfsmittel (Zermürbung) und ebensowenig durch Herauslösen (Verzuckerung) der Cellulose und der übrigen verzuckerbaren Bestandteile des Holzes möglich gewesen.¹⁾

Die allgemein übliche Form der Futtermittelanalyse gibt über den Verholungsgrad keine oder nur ungenügende Auskunft. Allerdings findet bei der Entfernung der Ligninsubstanz eine Anreicherung der sogenannten Rohfaser statt, aus deren Gehaltsermittlung man also indirekt einen Schluß auf den Grad der Entfernung der sogenannten inkrustierenden Substanzen ziehen könnte. Die üblichste dieser Rohfaserbestimmungsmethoden, die sogenannte Weender-Methode, versagt jedoch durchaus bei der Untersuchung des Holzes, weil sie die Inkrusten nicht vollständig zu entfernen gestattet. Man müßte zu einer der zahlreichen Reincellulosebestimmungsmethoden greifen, über deren Auswahl erst eine Übereinkunft zu treffen wäre, da sie abweichende Ergebnisse liefern.²⁾ Aber auch derartige Bestimmungen, die übrigens eine nicht ganz einfache, analytische Aufgabe darstellen, können für sich über die Verdaulichkeit und den event. Nährwert eines rohfaserreichen Futters nichts aussagen, und zwar aus folgenden Gründen: Vergleichbare Bestimmungen setzen nämlich einen gleichen oder ähnlichen Zustand der Faser, an der sie gemacht werden, voraus. Dieser ist zwar bei einer bestimmten Art natürlicher Faser im allgemeinen gegeben, nicht aber, wenn es sich um verschiedenartige Faser handelt, die obendrein noch einer verschiedenartigen und verschiedengradigen Bearbeitung unterzogen wurde. Es ist hinreichend bekannt, daß die Cellulose bei Aufschließungsprozessen, die auf eine Befreiung der Faser von den Inkrusten hinzielen, häufig nicht völlig unversehrt bleibt, sondern Veränderungen erleidet, unter

¹⁾ Vgl. die vorstehend angeführten Mitteilungen, ferner W. Ellenberger und P. Waentig, Berl. Tierärztl. Wochenschr. Nr. 8, 36 u. 37 (1917), v. d. Heide, Steuber und Zuntz, Deutsche Landw. Presse 1918, Nr. 12, A. Stutzer, Landw. Versuchsstationen, Bd. 87, S. 228.

²⁾ Vgl. C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Bd. 2, S. 613 ff. (1911).

denen wohl Oxydation und Hydrolyse die wichtigsten sind. Solche Cellulosen werden sich den analytischen Prozessen gegenüber anders verhalten als natürliche Cellulose, ohne notwendigerweise an Nährwert einzubüßen. Es werden geringere Gehalte an Cellulosematerial vorgetäuscht werden, als tatsächlich vorhanden sind. Ferner ist zu bedenken, daß ganz abgesehen von den in der Holzfaser enthaltenen, geringen Mengen von Eiweiß und Stärke, welche allerdings bei den in Rede stehenden Aufschließungsverfahren unverdaulich gemacht oder entfernt sein dürften und daher nicht in Betracht kommen, die natürliche Holzfaser einen nicht unerheblichen Anteil an Kohlehydrat enthält,¹⁾ der wahrscheinlich nicht nur nicht die Verdaulichkeit der Cellulose in der Faser beeinträchtigt, sondern als solcher einen gewissen Nährwert besitzt.²⁾ Dieser Anteil wird natürlich bei der Reincellulosebestimmung nicht berücksichtigt.

Es sind bei teilweiser oder völliger Aufschließung der Holzfaser u. a. folgende Fälle denkbar: 1. Es wird der Kohlehydratanteil des Holzes teilweise oder vollständig gelöst und entfernt, ohne daß Lignin oder Cellulose entfernt werden. Die Folge ist ein Ansteigen des Rohfaser- und Cellulosegehaltes, ohne daß die Verdaulichkeit oder der Nährwert des Produktes wachsen; im Gegenteil, diese werden geringer werden. 2. Es wird Kohlehydratanteil und Lignin teilweise und gleichzeitig entfernt: hier wird zwar im allgemeinen das Ansteigen des Rohfaser- und Cellulosegehaltes mit einer Steigerung der Verdaulichkeit verbunden sein, aber der auf Grund des Cellulose- bzw. Rohfasergehaltes erwartete Effekt dürfte leicht den tatsächlichen übertreffen. 3. Es wird der Celluloseanteil gleichzeitig angegriffen und in eine löslichere Form übergeführt. Die Folge wird sein, daß ein scheinbar zu geringer Cellulosegehalt eine zu ungünstige Beurteilung des Futters herbeiführt. 4. Es wird das Lignin vollständig entfernt, was stets wohl mit einem gleichzeitigen Verlust an Kohlehydrat und Cellulose verbunden sein

¹⁾ Nadelholz kann bis 15%, Laubholz 20% und noch mehr Holzgummi enthalten.

²⁾ Vgl. z. B. auch die neueren Untersuchungen von Rubner, Archiv f. Anat. u. Physiol., Jahrg. 1915, S. 257 (1916).

dürfte: Erst jetzt wird — aber auch nur, wenn der Aufschließungsprozeß so geleitet ist, daß die Hauptmenge der Cellulose nicht verändert wird — ein hoher Rohfaser- bzw. Cellulosegehalt einer hohen Verdaulichkeit entsprechen.

In der Tabelle I sind einige Versuche an verschiedenartigem Holzfasermaterial zusammengestellt, das in Hinsicht auf seine Verdaulichkeit im Ausnutzungsversuch am Pferd im hiesigen Physiologischen Institut geprüft wurde. Die Tabelle veranschaulicht deutlich die Unzweckmäßigkeit der Heranziehung der Weender-Rohfaserbestimmung zur Beurteilung der Verdaulichkeit von Holzpräparaten, läßt aber auch erkennen, daß die Bestimmung der Reincellulose ebensowenig zum gewünschten Ziele führt.¹⁾

Tabelle I.

Holzart	Weender-Rohfaser %	Reincellulose nach Hoffmeister %	Ligninreaktion %	Verdaulichkeit der Rohfaser %
Unverändertes Fichtenholz I	67,58	48,59	sofort stark positiv	—
Unverändertes Fichtenholz II	69,88	48,09	desgl.	22,6
Unverändertes Kiefernholz	64,23	47,23	desgl.	—
Fichtenholzbraun- schliff	75,92	50,09 ²⁾	etwas undeutl. infolge der Braunfärbung, sonst wie oben	10,3
Mit Salzsäure teil- weise verzuckertes Holz	61,54	44,34	positiv, aber stark ge- schwächt (inhomogen)	11,5

¹⁾ Zur Bestimmung der Reincellulose bedienen wir uns der von Rubner neuerdings bei seinen Celluloseverdauungsversuchen mit Birkenholz angewendeten Methode von Hoffmeister. Diese Methode liefert im Vergleich zu anderen etwas zu niedrige Werte, was offenbar damit zusammenhängt, daß bei der Behandlung geringe Anteile der Cellulose mit fortgelöst werden.

²⁾ Nach C. G. Schwalbe. l. c.

Tab. I (Fortsetzung).

Holzart	Weender-Rohfaser %	Reincellulose nach Hoff- meister %	Lignin- reaktion %	Verdaulich- keit der Rohfaser %
Mit Ätzkalk behandeltes Holz	71,33	54,66	selbst nach langem Stehen negativ	unverdaul. bis 3,4
Mit Natronlauge behandeltes Holz I	76,84	52,09	desgl.	13,8
Mit Natronlauge behandeltes Holz II	78,15	63,35	desgl.	10,6
Natronzellstoff I (Fichte)	76,43	77,02	schwach positiv	87,9
Natronzellstoff II (Kiefer)	82,07	82,80	sehr schwach positiv	84,3
Sulfitzellstoff I	79,53	77,53	ganz schwach positiv	80,9
Sulfitzellstoff II	66,46	75,83	desgl.	87,6

Nach dem Vorangegangenen dürfte klar sein, daß für eine Beurteilung der Verdaulichkeit von Holzfaser und von Pflanzenfaser überhaupt wesentlich ist die Ermittlung der ihre Verdaulichkeit verhindernden Bestandteile, unter denen bei Holzpräparaten insbesondere die Lignin-substanzen in Betracht kommen.

Die in der Literatur vorgeschlagenen qualitativen und quantitativen Verfahren zur Bestimmung des Verholungsgrades dürften für den vorliegenden Zweck ungeeignet sein. Die von Benedikt und Bamberger¹⁾ ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des in der Holzfaser vorhandenen Methoxyls mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure ist nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnis am geeignetsten, einen sicheren Maßstab für den Verholungsgrad zu gewähren. Sie ist aber ziemlich umständlich und zeitraubend und käme nur als Kontrolle für das von uns

¹⁾ Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 260 (1890).

im folgenden vorgeschlagene Verfahren in Betracht. Dem von Cross, Bevan und Briggs¹⁾ vorgeschlagenen Verfahren, durch Bestimmung des Phloroglucinabsorptionsvermögens den Verholungsgrad festzustellen, dürfte zwar auch eine echte Ligninreaktion zugrunde liegen, doch hat es, wie schon eine neuerliche Prüfung der Methode durch E. Ungar²⁾ gezeigt hat, seine erheblichen Mängel. Trotzdem haben wir das Verfahren auf einen großen Teil des uns vorliegenden Versuchsmaterials angewandt.³⁾ Die dabei erhaltenen Resultate sind in den Tabellen II u. III angegeben. Man erkennt leicht, daß das Verfahren für den vorliegenden Zweck wenigstens hinsichtlich der Holzproben ungenügend ist. Der Hauptgrund dafür dürfte, abgesehen von den von Ungar angeführten Mängeln, darin liegen, daß sich auf diesem Wege nur vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen, wenn eine völlig gleichmäßige und feine Verteilung und eine genügende «Reinigung» des Untersuchungsmaterials vorausgegangen ist. Die bekannten, von Wiesner aufgefundenen Farbreaktionen mit organischen Basen und Phenolen, welche nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse der Lignocellulosen ihre Entstehung einem nur akzessorischen Bestandteile der verholzten Faser, dem Träger der Carbonylgruppe verdanken, insbesondere die vielfach so brauchbare Reaktion mit Phloroglucinsalzsäure, besitzen nebenbei den Übelstand, daß sie für stärker gefärbte Objekte schlecht verwendbar sind. Besonders hervorzuheben ist vor allen Dingen, daß durch gewisse chemische Eingriffe die Ligninsubstanz so verändert wird, daß die für die Phloroglucinsalzsäurereaktion charakteristische Rotfärbung nicht mehr auftritt, ohne aber — und dies ist hier für die in Frage kommenden Zwecke wesentlich — daß das Fasermaterial seine Unverdaulichkeit verloren hat. Ein Blick auf die vorhin erwähnten Tabellen wird diese Behauptung bestätigen und erläutern, wie er ebenso zeigt, daß die hochgradig aufgeschlossene und daher auch hochgradig verdauliche Sulfitcellulose in ungebleichtem Zu-

¹⁾ Bericht der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 40, S. 3119 (1907).

²⁾ Dissert. Zürich 1914.

³⁾ Dabei richteten wir uns streng nach den Ausführungsbestimmungen, vgl. C. G. Schwalbe, Die Cellulose, S. 638.

stand immer noch eine deutlich erkennbare, wenn auch geringe Rotfärbung mit Phloroglucinsalzsäure liefert.

Man wird also zwar bei einer deutlich positiven Phloroglucinreaktion einer Holzfaserprobe mit einer ungenügenden Aufschließung und infolgedessen mit einer geringgradigen Verdaulichkeit derselben zu rechnen haben. Es ist aber nicht berechtigt, aus dem Fehlen der Phloroglucinsalzsäurereaktion schließen zu wollen, daß es sich um ein gut aufgeschlossenes und daher hochgradig verdauliches Material handelt; und dazu kommt, wie gesagt, daß andererseits eine sehr geringfügige positive Reaktion, wie sie beispielsweise Sulfitcellulose und gewisse Kraftstrohproben noch zeigen, mit Rücksicht auf die Verdaulichkeit des Produktes von geringem Belang ist. Die qualitative Reaktion, die auf der Rotfärbung von mit Chlor behandelter verholzter Faser beruht, wenn man sie mit Sulfitlösung behandelt, die sog. Mäulesche Reaktion mit Permanganat und Ammoniak, die Reaktion mit rotem Blutlaugensalz und Ferrichlorid erweisen sich für vorliegende Zwecke als zu empfindlich, indem sie noch bei Natron- und Sulfitzellstoff und bei hochgradig verdaulichem Strohstoff stark positive Reaktion liefern, während andererseits beispielsweise die Mäulesche Reaktion bei Nadelholz überhaupt versagt.¹⁾ Die erstgenannte Probe hat allerdings vor der Phloroglucinprobe den Vorzug, daß sie bei mit Alkalien behandeltem Holz, auch wenn es nur geringgradig aufgeschlossen wurde, auftritt.

Beim Suchen nach einer einfachen Methode, schnell und näherungsweise ein Maß für die in einem Holzfaser-materiale vorhandenen, nicht verzuckerbaren, daher unverdaulichen und die Verdauung der wertvollen Bestandteile hindernden Substanzen zu erhalten, kamen wir darauf, das Chlorbindungsvermögen in Betracht zu ziehen. Wenn man Chlor auf Holzfaser einwirken läßt, so wird zunächst fast ausschließlich das Lignin, welches in der Faser enthalten ist, angegriffen, und der jeweilig vorhandenen Menge Lignin entspricht eine bestimmte Menge Chlor, die hierbei verbraucht wird. Die

¹⁾ S. a. E. Ungar, Dissertat. Zürich 1914.

Wirkung von Chlor auf verholzte Faser ist zuerst von Cross und Bevan¹⁾ bei der Chlorierung von Jute untersucht worden. Nach ihrer Ansicht handelt es sich hierbei um die Substitution von 4 Wasserstoffatomen in einem aromatischen Kern, welcher dem Ligninkomplex zugehört, unter Bildung eines Chinonchlorids. Bei anderer verholzter Faser scheint die Reaktion ähnlich zu verlaufen, nur daß hier die Menge der gebildeten Salzsäure größer ist, als man nach dem einfachen Substitutionsprozeß erwarten sollte, woraus sich schließen läßt, daß auch noch Oxydationsvorgänge stattfinden. Doch ist die Sachlage noch nicht völlig geklärt. Den praktischen Zweck dieser Untersuchung im Auge soll an dieser Stelle nicht näher hierauf eingegangen werden. Nur soviel sei bemerkt, daß wir den Ausführungen von Heuser und Sieber²⁾ nicht in jeder Beziehung beipflichten können.

Wenn man z. B. durch eine mit einer bestimmten Menge der feuchten Holzfaser gefüllte und tarierte Gaswaschflasche einen langsamen Strom feuchten Chlors leitet, bis keine erhebliche Gewichtszunahme mehr stattfindet, so kann man leicht aus der eintretenden Gewichtszunahme durch erneute Wägung die Menge Chlor ermitteln, die zu dem oben erwähnten Vorgang gebraucht wird, da unter Einhaltung der erwähnten Bedingungen (Verwendung feuchten Chlorgases, langsames Einleiten, Anwendung genügend feuchten Fasermaterials) merkliche Verluste durch Wasserabgabe und Verluste durch Verdampfen von durch Oxydation bzw. Reduktion entstandenen flüchtigen Säuren vermieden werden können und auch Nebenreaktionen, wie sie infolge zu starker Erwärmung bei stark ligninhaltigem Material und bei Anwendung trockener Faserstoffe eintreten können, zu vermeiden sind. Die Dauer der Chlorierung hängt in erster Linie von dem Ligningehalt, aber auch von der sonstigen Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials ab. Für unverändertes Holz bedarf es einer Chlorierung von

¹⁾ Cross und Bevan, *Researches on Cellulose* I, S. 95, 102 ff. 194 ff. (1895).

²⁾ s. die Anmerkung auf folgender Seite.

mehreren Stunden, bis eine annähernde Gewichtskonstanz erreicht ist, welche die Beendigung des Chlorierungsvorgangs anzeigt. Es ist nicht erforderlich, daß das Material sehr fein verteilt ist, ein Feinheitsgrad von der Art gröberen Sägemehls genügt. Wesentlich ist, daß das Material gut durchfeuchtet ist, ohne daß jedoch Wasser aus dem Material heraustritt. Hierzu bedarf es einer Wassermenge von 20 bis 25 ccm auf 10 g lufttrockenes Material, je nach dem Aufsaugungsvermögen des Untersuchungsobjektes. Die auftretende Gewichtskonstanz ist keine absolute. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor nimmt die aufgenommene Chlormenge weiterhin langsam, aber ständig zu. Dies liegt daran, daß letzte Reste der Ligninsubstanzen erst ganz allmählich von der Chlorierung ergriffen werden, ferner aber daran, daß auch die verzuckerbaren Anteile der Faser allmählich einer Einwirkung des Chlors unterliegen.¹⁾ Wesentlich erscheint für die Erzielung vergleichbarer und reproduzierbarer «Chlorzahlen», daß die Chlorierung etwa bei Zimmertemperatur vorgenommen wird. Starke Selbsterwärmung infolge zu raschen Einleitens von Chlor oder Anwendung von trockenem Material bedingt Nebenreaktionen, zu tiefe Temperaturen verlangsamen die bei derartigen Vorgängen sehr wesentlichen Diffusionsvorgänge.

Zur Bestimmung der Chlorzahl, worunter also die Gewichtszunahme in Prozenten zu verstehen ist, die berechnet auf Trockensubstanz das Untersuchungsmaterial erfährt, wenn man es in der angegebenen Weise der Einwirkung eines Chlorstromes aussetzt, verfahren wir, wie folgt:

10 g des in der angegebenen Weise angefeuchteten Materials werden in eine weithalsige Gaswaschflasche, die mit einem Schliff versehen ist, eingebracht, die Flasche wird tariert und unter Zwischenschaltung eines mit nassen Bimsteinstücken gefüllten sog. Trockenturmes und eines Gasblasenzählers mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt; darauf

¹⁾ Vgl. hierüber auch E. Heuser und R. Sieber, Zeitschr. für angewandte Chemie, Bd. 26, S. 801 (1913).

wird ein langsamer Strom von Chlor durch die Masse hindurchgeleitet. Nach je einer halben Stunde wird die Gewichtszunahme der von überschüssigem Chlorgas befreiten Flasche mit Hilfe einer Hundertstelgramm genau angehenden Wage bestimmt und das Einleiten so oft wiederholt, als die Gewichtszunahme noch beträchtlich ist. Bei den meisten Materialien ist dieser Zustand nach ein- bis zweistündigem Einleiten erreicht. In einzelnen Fällen bei hartem, harzhaltigem Holz in nicht sehr feiner Verteilung ist die Grenze der Sättigung unscharf, weil offenbar die Diffusion erschwert ist, doch handelt es sich in solchen Fällen um sehr ligninreiche Faser mit Chlorzahlen von etwa 45⁰/₀, die sich hierdurch schon in genügender Weise als unverdaulich charakterisiert. Die endgültig eingetretene Gewichtszunahme entspricht der in Reaktion getretenen Menge Chlor. Die Verluste durch Entweichen von Wasserdampf und der durch die Einwirkung des Chlors gebildeten flüchtigen Säuren sind beim Arbeiten in der angegebenen Weise unwesentlich. Eine kleine Korrektur ist für die von dem Wasser aufgenommene Chlormenge zu machen, die sich leicht angeben läßt, wenn man berücksichtigt, daß 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur 0,7 g Chlor bei Sättigung aufnehmen.

Es ist übrigens das Bestreben auch dahin gegangen, dem Verfahren eine maßanalytische Grundlage zu geben, doch scheiterten die bisherigen Bemühungen in dieser Richtung an der geringen Löslichkeit des Chlors im Wasser und den sich hieraus ergebenden Schwierigkeiten. Vielleicht dürfte hierfür der Ersatz von Chlor durch Brom am Platze sein, das, wie wir feststellten, in fast äquivalenter Menge von der verholzten Faser aufgenommen wird, oder die Verwendung von Hypochlorit- oder Chlorkalklösung. Wir sind mit der Prüfung eines derartigen Verfahrens noch beschäftigt.

In der beigefügten Tabelle II sind nun eine größere Anzahl bearbeiteter und unbearbeiteter Nadelholzproben zusammengestellt, die zum größten Teil einerseits im Ausnutzungsversuch am Pferd auf den Grad der Verdaulichkeit der in ihnen enthaltenen Rohfaser hin geprüft wurden und von

Tabelle II.

Holzart	Chlorzahl	Verdaulichkeit d. Rohfaser %	Phloroglucinabsorption in % der Trockensubstanz
Braunschliff	53,8	10,3	5,12
» I	46,7	22,7	4,90
Fichtenholz II.	47,5	—	7,17
Kiefernholz	ca. 47,0	—	5,28
Bearbeitetes Kiefernholzmehl I	46,6	unverdaulich	4,07
» » II	ca. 47,0	3,4	4,59
» » III	43,4	13,8	3,79
» » IV	44,8	10,6	1,56
» » V	42,6	6,3	2,73
» » VI	31,3	41,2	2,84
» » VII	26,7	45,2	2,83
» » VIII	22,2	68,5	2,39
» » IX	21,7	63,8	1,34
» » X	19,0	78,4	2,60
» » XI	13,0	82,5	0,54
Sulfitzellstoff I	13,2	80,9	1,06
» II	9,0	87,6	1,12
Natronzellstoff I (Fichte)	11,7	87,9	0,11
» II (Kiefer)	9,8	84,3	0,06

denen andererseits die Chlorzahl festgestellt wurde. Die Proben sind ungefähr nach der Höhe der Chlorzahl geordnet, und man erkennt leicht, daß bis auf wenig geringfügige Ausnahmen Chlorzahl und Unverdaulichkeit im gleichen Sinn zu- bzw. abnehmen. Die ungebleichten, technischen Endprodukte der Holzzellstoffgewinnung: Natronzellstoff und Sulfitcellulose stehen an dem einen Ende der Reihe mit niedrigsten Chlorzahlen und höchster Verdaulichkeit, unverändertes Nadelholz und einige völlig ungenügend technisch aufgeschlossene

Produkte am anderen Ende. Daß das unveränderte Nadelholz und der sogen. Braunschliff eine höhere Chlorzahl bei gleichgroßer oder höherer Verdaulichkeit aufweisen als einige bearbeitete Holzproben, liegt einerseits daran, daß bei geringgradigem Aufschluß zunächst neben dem Lignin auch in größerer Menge leicht verdauliche Anteile der Holzfaser entfernt werden, sodaß zunächst ein der beabsichtigten Wirkung entgegengesetzter Erfolg gezeitigt wird, d. h. ein Rückgang der Verdaulichkeit eintritt. Die feinere Verteilung des Schliffmaterials kann nicht als Ursache für die gesteigerte Chloraufnahme angesehen werden: Weißschliff, der bekanntlich im geringeren Maße als der Braunschliff einer Auslaugung unterworfen wird, liefert annähernd die gleiche Chlorzahl wie gewöhnliches Fichtenholzsägemehl.

Deutlich scheint übrigens aus der Art, wie Chlorzahl und Rohfaserverdaulichkeit sich miteinander ändern, hervorzugehen, daß eine geringe Abnahme der Chlorzahl, mithin des Ligningehaltes, so gut wie keinen Einfluß auf die Verdaulichkeit ausübt, daß vielmehr die Chlorzahl, also auch der Ligningehalt erheblich abnehmen muß, damit ein nennenswerter praktischer Effekt erzielt wird. Die daraus sich ergebenden Schlußfolgerungen darzulegen, muß unterbleiben.

Übrigens scheint andererseits die vollständige Entfernung des Lignins zur Erzielung eines Verdaulichkeitsgrades von 80% der Rohfaser und mehr nicht erforderlich zu sein, wie aus dem immer noch beträchtlichen Chlorbindungsvermögen der Holzzellstoffproben hervorgeht, dem ja auch bei den Sulfitcelluloseproben eine deutliche, wenn auch schwache Ligninreaktion entspricht.¹⁾

Reinere Celluloseproben wie Baumwollcellulose, reine Flachscellulose, reines Filtrierpapier mit einem Reincellulosegehalt von 98% liefern erheblich niedrigere Chlorzahlen, nämlich 1,3, 2,2 bzw. 3,8.

¹⁾ Dasselbe Verhalten zeigen übrigens die untersuchten Strohstoffproben. Auch diejenigen, deren Rohfaser 90—100% verdaulich ist, liefern eine schwach positive Ligninreaktion, der auch hier ein noch immer merkliches Chlorbindungsvermögen entspricht.

Auf Grund von Tabelle II dürfte jedenfalls zu folgern sein, daß bei Verfahren, die auf eine Befreiung der Holzfaser von der Holzsubstanz abzielen, die Chlorzahl des fertigen Produktes auf etwa 30 heruntergedrückt werden muß, um zu einem mittelmäßig ausnutzbaren Cellulosefutter zu gelangen, daß aber zur Erzielung hochgradig verdaulichen Materials die Chlorzahl auf etwa 20 und weniger sinken muß.

Wie gesagt, handelt es sich in der eben diskutierten Zusammenstellung ausschließlich um Nadelholz und zwar um Kiefer und Fichte. Wir haben noch die Chlorzahlen einiger anderer Hölzer ermittelt und festgestellt, daß sie nicht sehr viel von den Zahlen für Nadelholz entfernt liegen. Naturgemäß fallen die Zahlen für Laubhölzer etwas niedriger aus, was einerseits mit ihrem teilweise etwas höheren Gehalt an Cellulose, andererseits damit zusammenhängt, daß ein größerer Teil der nichtcelluloseartigen Bestandteile nicht ligninartige Beschaffenheit besitzt, insbesondere daß der Holzgummigehalt bei diesen Hölzern ein höherer ist. Holzgummi aber wird, wie ein Versuch mit isoliertem Buchenholzgummi zeigte, unter den Versuchsbedingungen, die zur Ermittlung der Chlorzahlen in Anwendung kommen, wenig von Chlor angegriffen.

Es wurden gefunden als Chlorzahlen für 2 Proben Pappelholz 36,2 und 37,0%, für eine Probe Birkenholz 42,0%, für 3 Proben Buchenholz 35,0, 37,9 und 39,0%, für Eichenholz 43,4%, für eine Probe Erlenholz 43,4%, während eine Probe Tannenholz den Wert von 47,4% ergab. Untereinander streng vergleichbar sind diese Zahlen nicht, da Alter, Jahreszeit der Gewinnung, Herkunft und morphologische Zugehörigkeit nicht bekannt waren.

Mit aufgeschlossenen Laubhölzern ist fast nicht gearbeitet worden, es ist aber kaum anzunehmen, daß die Verhältnisse hinsichtlich der Beziehung zwischen Chlorbindungsvermögen und Verdaulichkeit hier sehr wesentlich anders liegen.

Es fragt sich nun, ob die Chlorzahl auch für anderes Pflanzenfasermaterial zur Feststellung des wahrschein-

lichen Verdaulichkeitsgrades herangezogen werden könnte, insbesondere für Stroh.

Hierfür liegt übrigens ein so dringliches Bedürfnis nicht vor, da im Laboratorium von Emil Fischer kürzlich einfache Prüfungsverfahren für Kraftstrohuntersuchungen ausgearbeitet worden sind, die zur Orientierung ausreichen dürften.¹⁾

Ferner ist zu berücksichtigen, daß die geringgradige Verdaulichkeit des Strohs nicht ausschließlich auf seiner Verholzung zu beruhen scheint, sondern daß Inkrustationsprozesse anderer Art wie die sogenannte Kutinisierung und die Verkieselung dabei eine beträchtliche Rolle spielen. Was die bekannten Farbreaktionen zur Feststellung des Verholzungsgrades anlangt, so gilt hier das für die Prüfung der Holzfaser Bemerkte. Dazu kommt, daß infolge der oben erwähnten Kutinschicht die Farbreaktionen gerade bei unverändertem Stroh nur allmählich und unvollkommen zustande kommen. Auch die Crosssche Methode eignet sich nicht für Vergleichszwecke.

In der folgenden Tabelle III sind die Ergebnisse zusammengestellt, die mit einer Anzahl Naturstrohproben einerseits und sogen. Kraftstrohproben andererseits, die durch Behandeln von Stroh mit Alkalien auf verschiedene Weise hergestellt waren, erhalten wurden. Die Chlorzahlen für Naturstroh, von dem noch eine größere Zahl weiterer Proben untersucht wurde, weichen nicht sehr erheblich voneinander ab. Es ergab sich ein Mittelwert von 31,8. Bei gut aufgeschlossenem Stroh dagegen sinkt die Chlorzahl unter 20, meist unter 15%²⁾ herab, während sie bei mittelmäßig aufgeschlossenen Proben mit einem mittleren Verdaulichkeitsgrad Beiträge über 20% annimmt. Nur eine einzige der untersuchten Proben verhielt sich abweichend. Es ist die nach

¹⁾ Vgl. auch F. Mach und P. Lederle, Landw. Versuchsstationen, Bd. 90, S. 269.

²⁾ Zwei aus Leipzig uns übersandte Strohstoffproben lieferten Chlorzahlen von 11,9 und 8,2; 2 Proben aus Braunsdorf 12,3 und 14,7; eine Probe von Rittergut Meding, die offenbar gering gradiger aufgeschlossen war, 17,1.

Tabelle III.

Strohart	Chlorzahl	Verdaulichkeit d. Rohfaser %	Ligninprobe	Phloroglucinabsorption in % der Trockensubstanz
Strohprobe I	28,3	45,4	sofort stark positiv	4,05
Strohprobe II	30,3	40,2	desgl.	3,83
Strohstoff L.	24,0	72,1	deutlich positiv	0,84
Strohstoff Nossen	20,1	94,4	nach einigen Minuten stellenweise schwache Rotfärbung	0,72
Strohstoff Mischfutter Dresden	18,7	74,3	desgl.	1,09
Strohstoff Roslau a. E.	13,5	78,6	desgl.	0,83
Strohstoff Dahlem	11,5	87,2	desgl.	1,68
Strohstoff Dresden	10,8	bis 100	desgl.	1,35

ihrem Herkunftsort mit Nossen bezeichnete Strohstoffprobe, die trotz einer sehr guten Verdaulichkeit ein Chlorbindungsvermögen von 20% aufweist. Diese Strohprobe war auffallend dunkel, fast braun gefärbt, wahrscheinlich infolge der Einwirkung hoher Temperaturen. Es hat sich in der Folge gezeigt, daß derartig verändertes Stroh regelmäßig zu hohe Chlorzahlen liefert. Wahrscheinlich unterliegt in dieser Weise verändertes Stroh leichter einer oxydierenden Wirkung des Chlors. Bei einer weiteren Anzahl hell gefärbter, gut aufgeschlossener Kraftstrohproben haben wir immer Chlorzahlen unter 20% gefunden.

Es fragt sich endlich, ob die Bestimmung der Chlorzahl auch für die Beurteilung nach anderen Aufschließungsverfahren gewonnener Pflanzenfaserprodukte von Be-

deutung sein kann. Es liegt auf der Hand, daß nur solche Verfahren in Betracht kommen, bei denen es sich um eine völlige Zerstörung oder gleichzeitige Entfernung der Ligninsubstanzen handelt. Daher werden sich beispielsweise Strohstoffproben, welche teilweise oder ganz aufgeschlossen wurden, denen aber nachträglich die eingedampfte Schwarzlauge wieder zugefügt worden ist, nur dann mit Hilfe des Chlorierungsverfahrens prüfen lassen, wenn man durch vorherige Extraktion die Bestandteile der Schwarzlauge wieder entfernt. Es kommen für die Prüfung auch nicht solche Produkte in Betracht, bei denen es auf eine bloße mechanische Veränderung der Faser oder auf eine Veränderung der verzuckerbaren Bestandteile der Faser abgesehen ist, wenn nicht gleichzeitig mit diesen Prozessen eine Zerstörung oder Entfernung der Ligninsubstanz erreicht wurde.

Es ließ sich daher erwarten, daß mit Hilfe von Säuren zermürbtes und teilweise verzuckertes Holzmaterial keine Abnahme der Chlorzahl erkennen lassen würde, wie ja auch die Verdaulichkeit der Rohfaser so behandelten Holzes keine erhebliche Veränderung zeigt. Die verzehrende Substanz wird offenbar durch die Wirkung der Säure weder in ihren schützenden Eigenschaften auf die Cellulose noch in ihrem Chlorbindungsvermögen beeinträchtigt. Dementsprechend wurden auch bei der Chlorierung einer Anzahl nach dem Säureverfahren aufgeschlossener Holzmehlproben, deren Rohfaser nur geringe Verdaulichkeit aufweist,¹⁾ Chlorwerte gefunden, die praktisch mit den Chlorzahlen der unveränderten Holzarten identisch sind. Wir erhielten für drei aus Fichtenholz hergestellte Proben Werte von 50,3, 49,2 und 52,4 ‰, für ein aus Kiefernholz hergestelltes Produkt 49,5 ‰. Die Wirkung des Aufschlußmittels, der Salzsäure, erstreckt sich offenbar, soweit eine solche eintritt, auf die verzuckerbaren Anteile des Holzes, die einer partiellen Hydrolyse unterworfen werden. Der Ligninanteil bleibt intakt und schützt nach wie vor die

¹⁾ Vgl. W. Ellenberger und P. Waentig, Berl. Tierärztl. Wochenschrift 1917, Nr. 8, 36 und 37.

nichthydrolysierten Teile der Zellwand vor dem Angriff der Verdauungssäfte. Daß der Ligninanteil des Holzes gegen Säuren im hohen Grad resistent ist, ist übrigens aus Verzuckerungsversuchen zu folgern, die wir an Holzproben mit starker Salzsäure nach dem Vorgang von Willstätter angestellt haben. Man erhält auf diese Weise die Ligninsubstanz in mehr oder weniger reiner Form, und diese Verzuckerungsrückstände liefern dann je nach ihrem Reinheitsgrad Chlorzahlen bis 150%.

Dresden, im Februar 1918.