

Über die quantitative Cellulosebestimmung mit Hilfe der Methoden von «Lange» und «Simon und Lohr».

Von

Arthur Scheunert und Ernst Lötsch.

(Aus dem physiologischen Institute der tierärztlichen Hochschule zu Dresden.

Direktor: Geheimer Rat Prof. Dr. Ellenberger.)

Der Redaktion zugegangen am 18. Februar 1910.)

Schon seit langer Zeit liegt ein Bedürfnis nach Methoden vor, die gestatten, die in pflanzlichen Nahrungsmitteln enthaltene Cellulose zu bestimmen. Es sind infolgedessen von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht und solche Methoden ausgearbeitet worden, von denen jedoch wohl keiner eine praktische Bedeutung beigemessen werden kann. Ganz abgesehen davon, daß ein großer Teil dieser Methoden viel zu umständliche und langwierige Manipulationen erfordert, kränken sie alle an einem Fehler, der in der Natur der analytisch zu bestimmenden Substanz begründet liegt. Die Cellulose, über deren chemische Struktur wir bekanntlich nur in notdürftiger Weise unterrichtet sind, weist als Polysaccharid alle diejenigen Eigenschaften dieser Körper auf, welche die üblichen Manipulationen zu einer quantitativen Abscheidung vereiteln. Weder ist es möglich, sie auf irgend eine Weise unverändert in Lösung zu bringen, um sie daraus quantitativ wieder abzuscheiden, noch kann man sie in leicht charakterisierbare und bestimmbare Derivate überführen, die eine exakte Bestimmung ermöglichen. Auch das als «Schweizersches Reagens» wohl bekannte, sogenannte «Lösungsmittel» der Cellulose ist in der Tat nicht das, was man unter einem Lösungsmittel im eigentlichen Sinne versteht, da es eine chemische Veränderung der Cellulose herbeiführt.

Da sich die Cellulose meist in kompliziert zusammengesetzten Gemischen befindet, die außer ihr, abgesehen von Eiweißkörpern und anderen stickstoffhaltigen Substanzen, auch noch verschiedene andere Polysaccharide und sonstige Angehörige

der Kohlenhydratgruppe enthalten, sind auch Methoden, wie die hydrolytische Spaltung und dergleichen, nicht zu ihrer Bestimmung verwertbar.

Man ist infolgedessen zur Bestimmung der Cellulose genötigt, eine Trennung, Abscheidung und Isolierung derselben von den erwähnten zahlreichen Beimengungen derart zu erreichen, daß man diese Beimengungen auf irgend eine Weise zerstört, indem man sich die allerdings verhältnismäßig große Resistenz der Cellulose gegen zahlreiche, andere organische Stoffe in tiefgehender Weise verändernde Reagenzien zunutze macht. Bei allen Methoden, die auf ein derartiges Verfahren gegründet sind, ist natürlich ein Haupterfordernis, daß die von Beimengungen zu befreiende Substanz, also hier die Cellulose, nicht auf irgend eine Weise von den zur Zerstörung der Beimengungen verwendeten Reagenzien angegriffen wird. Ist dies der Fall, so kann natürlich von einer quantitativen Bestimmungsmethode nicht gesprochen werden. Es ist nach diesen Erörterungen wohl ohne weiteres klar, daß man jeder auf einem solchen Verfahren aufgebauten Methode mit berechtigtem Mißtrauen zu begegnen hat, und daß daraus das Erfordernis erwächst, eine solche Methode erst dann als eine «quantitative» anzuerkennen, wenn sorgfältige Nachprüfungen die Berechtigung derselben, diesen Ehrentitel zu führen, dargetan haben.

Ohne auf die verschiedenen, zahlreichen Methoden der Cellulosebestimmung, auf die das soeben Gesagte anwendbar ist, näher einzugehen, soll in folgendem über einige Erfahrungen berichtet werden, die wir bei der Nachprüfung der sich auf die Anwendung von hochkonzentrierter KOH und H_2O_2 zur quantitativen Bestimmung der Cellulose gründenden Verfahren gesammelt haben.

Die Verwendung hochkonzentrierten Alkalis zur Darstellung reiner Cellulose gründet sich auf eine Beobachtung Hoppe-Seylers,¹⁾ die dieser gelegentlich seiner Untersuchungen über die Bildung der Huminsubstanzen gemacht hat.

¹⁾ Hoppe-Seyler, Über Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften, Diese Zeitschrift, Bd. XIII, 1889, S. 66—121.

Hoppe-Seyler beobachtete beim Schmelzen von Ätzkali mit Papier, daß eine erkennbare Änderung des letzteren erst bei Temperaturen von über 200° eintrat, und knüpfte hieran die Bemerkung (l. c. S. 77): «Mit stärkster Ätzkali-lösung in der Retorte im Ölbad erhitzt zeigt reines Papier unter 200° keine erkennbare Änderung».

Auf diese Beobachtung Hoppe-Seylers gründete sein Schüler Lange¹⁾ eine Methode der quantitativen Cellulosebestimmung, für die er folgende Vorschrift angibt:

«Je 10 g der auf ihren Cellulosegehalt zu untersuchenden Substanz werden mit dem 3—4fachen Gewicht reinen Ätzalkalis und etwa 30 bis 40 ccm Wasser in eine geräumige, ziemlich steil tubulierte Retorte gebracht, diese sodann mittels eines Glasstöpsels geschlossen und im Ölbad erhitzt. Die Temperatur des Ölbades 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 Reaktion. Die Retorte wird nun aus dem Ölbad 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 Cellulose-Teilchen, die in der starken Lauge noch suspendiert geblieben waren, entsteht; durch die Säure wird die Cellulose quantitativ ausgefällt. Der Inhalt des Becherglases wird nun durch vorsichtigen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge eben schwach alkalisch gemacht, so daß alle ausgefallenen Substanzen mit Ausnahme der Cellulose wieder in Lösung gehen. Mit starker Wasserstrahlpumpe wird nun über einen, aus einem Stück bestehenden, siebartig fein durchlöcherten Platinkonus abgesaugt, der Rückstand im Trichter tüchtig mit heißem und kaltem Wasser nachgewaschen, aus dem Trichter entfernt, in Alkohol digeriert, wieder abgesaugt und mit Äther gewaschen, schließlich auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen. Durch Veraschen des Rückstandes und Subtraktion des Gewichtes der Asche vom Gesamtgewicht des erhaltenen Produktes findet man den Gehalt an reiner Cellulose. Der ganze Prozeß erfordert bei einiger Übung einen Zeitaufwand von nur 5—6 Stunden und bietet

¹⁾ G. Lange, Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose, Diese Zeitschrift, Bd. XIV, 1890, S. 283—288.

den Vorteil großer Genauigkeit des erhaltenen Resultates, da ja die Cellulose, wie oben bemerkt, durch das Schmelzen nicht angegriffen wird.

Nach den Kontrollanalysen Langes zu urteilen, gibt die Methode gut übereinstimmende Resultate, sie ist relativ bequem auszuführen und infolgedessen einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig.

In dem Bestreben, diese Methode noch mehr zu vereinfachen, haben Simon und Lohrlich¹⁾ eine Modifikation derselben vorgeschlagen, die, nach den Angaben der Verfasser zu urteilen, in der Tat geeignet wäre, allen Anforderungen an eine quantitative Methode zu genügen.

Simon und Lohrlich vermeiden die Anwendung einer Retorte und des Ölbadens dadurch, daß sie die Behandlung mit einer 50%igen Lösung des gebräuchlichen Ätzkalis in einem Jenenser Bechergläse und auf dem Wasserbade vornehmen. Zur Aufhellung des Reaktionsproduktes verwenden sie außerdem H_2O_2 (30%ig) und vermeiden die beim Langeschen Verfahren sehr unbequeme Neutralisation dadurch, daß sie zur Fällung angeblich gelöster Cellulose Alkohol verwenden und die stark alkalische Flüssigkeit, die Eiweißkörper und andere Substanzen in Lösung enthält, direkt filtrieren. Nach neueren Angaben von Lohrlich²⁾ wird die Methode, wie folgt, ausgeführt:

Menschliche oder tierische Faeces werden getrocknet und kommen möglichst fein zerrieben zur Verarbeitung. Für eine Bestimmung genügen durchschnittlich 5 g trockene Faeces. Gemüse, pflanzliche Gebilde, Früchte werden entweder getrocknet und möglichst fein zerkleinert (gepulvertes Heu) oder auch frisch nach Möglichkeit zerkleinert (in Form von Brei, gewiegt usw.) verwendet. Von trockener Pflanzensubstanz genügen 2 bis 3 g, von frischer etwa 5 g zur Untersuchung. Eine vorherige Extraktion sehr fettreicher Substanzen ist nicht nötig. Vorbehandlung reichlich stärkehaltiger Substanzen mit Diastase kann entbehrt werden.

Die Substanz wird in ein ca. 500 ccm fassendes Becherglas gebracht und zunächst mit 100—150 ccm heißen, destillierten Wassers übergossen. Mit dem Glasstab wird die Substanz in dem Wasser möglichst fein verrührt, so daß z. B. vom Faecespulver keine gröberen

¹⁾ O. Simon und H. Lohrlich, Eine neue Methode der quantitativen Cellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Faeces, Diese Zeitschrift, Bd. XLII, S. 55, 1904.

²⁾ H. Lohrlich, Über die Bedeutung der Cellulose im Haushalte des Menschen, I. Mitteil., Diese Zeitschrift, Bd. XLVII, S. 200—252, 1906.

Brocken mehr sichtbar sind. Zu dieser Aufschwemmung setzt man nun soviel Gramm Ätzkali (in Stangen), daß eine 50%ige Lauge entsteht. Es erfolgt beim Schmelzen des Alkalis starke Erhitzung und lebhaftes Aufschäumen. Dadurch wird erreicht, daß das Ätzkali bereits im schmelzenden Zustande bei starker Hitze auf die inkrustierenden Substanzen einwirken kann. Nachdem sich alles Kali gelöst hat, kocht man eine Stunde im Wasserbade. Nach dieser Zeit ist schon der größte Teil der Substanz gelöst. Man läßt die Flüssigkeit ziemlich erkalten und setzt dann 3—5 ccm 30%iges Wasserstoffsperoxyd (Merck) zu. Der Zusatz muß vorsichtig tropfenweise erfolgen, da die Flüssigkeit stark aufschäumt. Sollte das Aufschäumen so intensiv sein, daß der Inhalt des Becherglases den Rand desselben zu überschreiten droht, so genügt es, aus der Spritzflasche eine kleine Menge 96%igen Alkohols aufzuspritzen, um das Überschäumen zu verhindern. Unter dem H_2O_2 -Zusatz tritt eine neuerliche starke Erhitzung ein, bei der noch die letzten Reste organischer Substanz außer Cellulose zerstört und zersprengt werden. Gleichzeitig entfärbt sich die Flüssigkeit. Selbst anfangs tiefschwarz aussehende Faeces erscheinen jetzt als hellgelbe oder hellbraune Flüssigkeit. Das bietet den Vorteil, daß man noch etwa ungelöste Brocken erkennen kann, in welchem Falle man noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde im Wasserbade kocht. Nachdem dann die helle Flüssigkeit nur etwas abgekühlt ist, setzt man das halbe Volumen 96%igen Alkohols zu. Oft mischen sich die Flüssigkeiten nicht: der Alkohol schwimmt obenauf, wie Öl auf Wasser. Es genügt dann ein Zusatz von 6—7 ccm konzentrierter Essigsäure, welche Cellulose nicht angreift, um eine gleichmäßige Mischung zu erzielen. Die gelöste Cellulose fällt in Form eines feinen Niederschlages aus; die Flüssigkeit ist dabei natürlich noch so stark alkalisch, daß alle Protein- stoffe in Lösung bleiben. Die Flüssigkeit wird dann noch heiß durch ein gehärtetes Filter (Schleicher und Schüll Nr. 575, 24 cm Durchmesser) abfiltriert. Das Filtrieren geht so schnell von statten, daß man eine Saugpumpe nicht nötig hat. Der Rückstand im Filter ist unlösliche + lösliche Cellulose. Um aus dem Rückstand schon den größten Teil des Alkalis zu entfernen und sich dadurch das spätere Filtrieren zu erleichtern, ist es zweckmäßig, noch ein- bis zweimal mit warmem Wasser nachzuwaschen, was ebenfalls sehr schnell vor sich geht. Nunmehr wird der Rückstand vom Filter ins Becherglas zurückgespritzt, mit reichlich warmem Wasser aufgenommen und auf einem gewogenen Filter (Schleicher und Schüll Nr. 589, 12 $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser) filtriert und mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Spülwasser keine alkalische Reaktion mehr gibt. Dieses Filtrieren geht ebenfalls ziemlich rasch. Dann wird mit verdünnter, warmer Essigsäure zur Entfernung der anorganischen Salze gewaschen. Die Essigsäure wird mit Wasser entfernt; zuletzt wird mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

Nach Angaben von Simon und Lohrisch und besonders

nach den zahlreichen Untersuchungen, die Lohrlich mit Hilfe dieser Methodik ausgeführt hat, muß man annehmen, daß diese Methode in jeder Weise brauchbare Resultate liefert. Wie wir an anderer Stelle,¹⁾ gelegentlich der Nachprüfung der Lohrlichschen Befunde über die Verdauung der Cellulose beim Hunde nachwiesen, ist diese Anschauung aber keinesfalls berechtigt. Unsere Befunde zeigten, daß durch die Simon- und Lohrlichsche Methode auch die Cellulose selbst angegriffen wird. Wir konnten nämlich nachweisen, daß das von Lohrlich behauptete Verschwinden von Cellulose im Darmkanale des Hundes darauf zurückzuführen ist, daß Lohrlich den Hunden nach seiner Methode dargestellte Cellulose verfütterte und dann die im Kot enthaltene Cellulose nach seiner Methode ermittelte. Die angebliche Verdauung der Cellulose seitens des Hundes wurde nun offenbar dadurch vorgetäuscht, daß durch die nochmalige Behandlung nach Simon-Lohrlich ein Teil der im Kote wiedererschienenen Cellulose verschwand.

Wir haben damals verzichtet, die infolgedessen von uns ausgeführten Kontrollbestimmungen der Simon-Lohrlichschen Methode anzuführen und wollen dies im folgenden tun, und festzustellen versuchen, wodurch bei der genannten Methodik eine Zerstörung der Cellulose bewirkt werden kann.

In der Hauptsache kommt hierbei die hochprozentige KOH und das H_2O_2 in Frage. Wie oben erwähnt, gründet sich die Anwendung konzentrierter KOH auf eine Angabe Hoppe-Seylers, für deren Richtigkeit aber, soweit die uns vorliegende Literatur einen solchen Schluß gestattet, von keiner Seite ein Beweis erbracht worden ist. Hoppe-Seyler wird zu seiner Bemerkung wohl dadurch veranlaßt worden sein, daß er gasförmige Zersetzungsprodukte des mit KOH behandelten Fließpapiers und eine sichtbare Veränderung desselben erst bei Temperaturen von über 200° auftreten sah. Er hatte auch keine Veranlassung, die Richtigkeit dieser für seine Zwecke nebensächlichen Bemerkung sicher zu stellen. In der Abhandlung von Lange vermißt man zahlenmäßige Belege für diese

¹⁾ A. Scheunert und E. Lötsch, Vermag der Hund Cellulose oder Rohfaser zu verdauen? Biochem. Zeitschr., Bd. XX, S. 10 (1909).

Voraussetzung seiner Methode und ebensowenig haben Simon und Lohrisch Beweise dafür erbracht, sondern auch sie stützen sich offenbar auf die Autorität der vorhergehenden Autoren.

Demgegenüber liegen von anderer Seite mehrere Befunde vor, welche geeignet erscheinen, Bedenken gegen die Verwendung von Laugen und H_2O_2 bei Bestimmung der Cellulose zu erheben.

Bumcke und Wolffenstein¹⁾ stellten fest, daß es gelingt, Cellulose durch wiederholtes Aufkochen mit 30%iger NaOH völlig zu hydrolysieren, wobei «Acidcellulose» entstand. Außerdem äußert Counciler,²⁾ daß bei der Anwendung des Langeschen Verfahrens zu wenig Cellulose gefunden würde, und daß der bei der Neutralisation mit H_2SO_4 entstehende Niederschlag nicht mehr Cellulose sei. Auch H_2O_2 wirkt, wie Bumcke und Wolffenstein zeigen, verändernd auf die Cellulose ein, indem dadurch die Cellulose in «Hydracellulose» übergeführt wird. Diese Substanz hat reduzierende Eigenschaften und gibt mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, verhält sich also wie ein Aldehyd oder Keton. Durch Alkalien wird diese Hydracellulose in Cellulose und Acidcellulose zerlegt.

Schon durch diese Angaben wird es wahrscheinlich gemacht, daß Cellulose bei der Behandlung mit KOH und H_2O_2 , wie es Simon und Lohrisch vorschlagen, eine tiefgehende Spaltung erleidet, wobei Produkte entstehen, die nicht mehr die Eigenschaften der Cellulose besitzen, und von denen es höchst unwahrscheinlich ist, daß sie bei der Ausfällung mit Alkohol quantitativ und in einer Form ausgeschieden werden, die es erlaubt, sie bei der gewichtsanalytischen Ermittlung als Cellulose in Rechnung zu setzen.

Der von Matthes und Streitberger³⁾ bei der Nachprüfung von J. Königs Verfahren zur quantitativen Aufteilung

¹⁾ G. Bumcke und R. Wolffenstein, Über Cellulose, Ber. der Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXII, S. 2493—2507 (1899).

²⁾ C. Counciler, Über Cellulosebestimmungen, Chem. Ztg., Bd. XXIV, S. 368—369 (1900).

³⁾ H. Matthes und F. Streitberger, Über die Zusammensetzung der Kakao-Rohfaser, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XL, S. 4195, bis 4199 (1907).

der Rohfaserbestandteile erhobene Befund, daß reine Cellulose nach eintägigem Stehen mit H_2O_2 in ammoniakalischer Lösung eine Verminderung von ca. 3—4% erleidet, stützt die soeben geäußerten Bedenken.

Um die Brauchbarkeit des Simon-Lohrischen Verfahrens zu ermitteln und festzustellen, ob es wirklich berechtigt ist, dem geäußerten Bedenken Raum zu geben, hat zunächst der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Grimmer¹⁾ verschiedene Analysen ausgeführt. Diese Untersuchungen sind von uns weiter ausgebaut worden. Zunächst haben wir reine Papiercellulose nach dem Simon-Lohrischen Verfahren verarbeitet. Einige dieser Analysen²⁾ seien im folgenden angeführt:

Je 0,5 g Papiercellulose, die einer Trockensubstanz von 0,4779 g entsprachen, wurden mit geringen Variationen der Dauer des Erhitzens auf dem Wasserbade nach Lohrisch analysiert.

- | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| 1. Genau nach
Lohrisch: | 1. Genau nach
Lohrisch: | 1. Genau nach
Lohrisch: | 1. Genau nach
Lohrisch: | Noch $\frac{3}{4}$ Stunden länger auf dem Wasserbade
erhitzt: |
| a) 0,2290 g | b) 0,1980 g | c) 0,1705 g | d) 0,1530 g | aschefreie Cellulose. |
| 2. Genau nach
Lohrisch: | 2. Genau nach
Lohrisch: | 2. Genau nach
Lohrisch: | 2. Genau nach
Lohrisch: | Noch $\frac{1}{2}$ Stunde länger auf dem Wasserbade
erhitzt: |
| a) 0,2920 g | b) 0,2710 g | c) 0,2225 g | d) 0,2515 g | aschefreie Cellulose. |
| 3. Genau nach
Lohrisch: | 3. Genau nach
Lohrisch: | 3. Genau nach
Lohrisch: | 3. Genau nach
Lohrisch: | Noch $\frac{1}{2}$ Stunde länger auf dem Wasserbade
erhitzt: |
| a) 0,3200 g | b) 0,2880 g | c) 0,2710 g | d) 0,2390 g | aschefreie Cellulose. |

Die Betrachtung dieser Resultate ergibt, daß zunächst in allen Fällen eine bedeutende Verminderung der Papiercellulose stattgefunden hat, und zeigt weiter, daß die erhaltenen Resultate offenbar nach den jeweilig herrschenden Versuchsbedingungen eine bemerkenswerte Unregelmäßigkeit aufweisen. Dieses Schwanken der Resultate tritt noch deutlicher bei den folgenden Analysen hervor, bei welchen ganz frisch bezogenes H_2O_2 zur Verwendung kam.

- | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---|
| 1. Genau nach
Lohrisch: | 1. Genau nach
Lohrisch: | 1. Genau nach
Lohrisch: | 1. Genau nach
Lohrisch: | Noch $\frac{1}{2}$ Stunde länger auf dem Wasserbade
erhitzt: |
| a) 0,1756 g | b) 0,1624 g | c) 0,0282 g | d) 0,0618 g | aschehaltige Cellulose. |

¹⁾ Berl. tierärztl. Woch., Bd. XXVI, S. 152 (1910).

²⁾ Die mit einer arabischen Ziffer bezeichneten Analysenreihen sind stets an einem Tage nebeneinander ausgeführt worden.

Um den Einwurf, daß die Papiercellulose infolge ihrer besonderen Eigenschaften dieses eigentümliche Verhalten zeige, zurückzuweisen, führten wir noch andere Analysen aus, bei denen wir Heu bzw. nach Simon und Lohrisch dargestellte Heucellulose anwandten.

Je 2 g nach Simon und Lohrisch hergestellter Heucellulose (von der 1 g einer Trockensubstanz von 0,9390 g entsprach) wurden genau nach Lohrisch nochmals behandelt und ergaben:

a) 1,1256 g b) 1,1457 g aschehaltige Cellulose.

Von der vereinigten aschehaltigen Cellulose beider Analysen wurden nochmals je 0,6 g mit einer Trockensubstanz von a) 0,5670 g und b) 0,5665 g nach Simon und Lohrisch analysiert und ergaben:

a) 0,2545 g b) 0,2615 g aschehaltige Cellulose.

Die nach Lohrisch hergestellte Heucellulose hatte also bei ihrer erstmaligen Verarbeitung 40,1 % und 39 % verloren. Bei der nochmaligen Verarbeitung des Restes aus dieser Bestimmung war ein Verlust von 55,1 % und 53,8 % zu beobachten.

Die Versuche zeigen wohl einwandfrei, daß durch die Simon-Lohrischsche Methode Cellulose zerstört wird. Ferner zeigen sie, daß die Cellulosemenge, die der Zerstörung anheimfällt, sehr variabel ist und von zufälligen Bedingungen abhängt; denn auch bei ganz gleichartig ausgeführten Bestimmungen wechselt diese Menge erheblich. Dieses Schwanken der Resultate brachte uns zuerst auf den Gedanken, die Hauptursache der Zerstörung der Cellulose nicht in der Wirkung des Alkalis, sondern in der des H_2O_2 zu suchen, dessen Beschaffenheit ja bekanntlich sehr leicht Veränderungen unterworfen ist.

Da wir gleichzeitig den Zweck verfolgten, eine für die Zwecke unserer oben genannten Arbeit brauchbare Methodik der Cellulosebestimmung zu finden, kehrten wir zunächst zur alten Langeschen Methode zurück und führten mit dieser einige Bestimmungen aus, um einmal festzustellen, ob auch unter den Bedingungen dieser Methode, also lediglich unter

dem Einflusse der hochkonzentrierten Alkalilösung Cellulose zerstört wird.

5 g Papiercellulose wurden nach Lange mit 16 g Ätzkali und 16 ccm H_2O in einer Retorte auf dem Ölbade geschmolzen, genau nach der Langeschen Vorschrift behandelt und der Rückstand gewichtsanalytisch bestimmt. Von den 5 g Papiercellulose, die einer Trockensubstanz von 4,779 g entsprachen, wurden 3,9925 g zurückerhalten. Durch die Einwirkung der KOH allein waren also ca. 16,5% Cellulose verschwunden. Ein Versuch, mit dieser zurückgewonnenen Quantität nochmals die gleiche Bestimmung durchzuführen, mißlang, da der Rückstand nicht mehr filtrierbar war, sondern aus einer breiigen, schmierigen Masse bestand.

Auch bei diesem Versuch war also ein nicht unerheblicher Substanzverlust eingetreten, und der Mißerfolg bei der Wiederholung der Bestimmung mit der schon einmal verarbeiteten Substanz zeigte, daß auch durch die Langesche Methode die Cellulose verändert wird. Da die Langesche Methode ziemlich umständlich ist, verließen wir die ursprüngliche Vorschrift und stellten noch einige Versuche derart an, daß wir (ähnlich wie Lohrisch) mit größeren Mengen von KOH in Bechergläsern arbeiteten: auch unterließen wir die von Lange vorgeschlagene Neutralisation.

Wie schon Counciler bemerkte, besteht der dabei auftretende Niederschlag nicht aus Cellulose; nach den Befunden von Bumcke und Wolffenstein könnte es sich höchstens um sogenannte Acidcellulose handeln. Da diese aber in verdünnter kalter Lauge löslich ist und nach der Langeschen Vorschrift nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 doch wieder Alkali zugegeben werden muß, um eventuell mitausgefallene andere Stoffe, z. B. Eiweiß, wieder in Lösung zu bringen, erscheint die Neutralisation zwecklos: auch konnten wir bei besonderen Versuchen, bei denen reine Cellulose zur Verwendung kam, nur einen ganz minimalen Niederschlag erhalten.

Wir schwemmten also je 5 g Heu in einem Jenenser Bechergläse mit 50 ccm heißen Wassers auf, gaben 50 g Stangenkali hinzu und erhitzen dieses Gemisch 1 Stunde lang

im Ölbade auf 180° . Nach dem Erkalten wurde dann mit H_2O verdünnt, durch ein gehärtetes Filter filtriert, der Niederschlag von diesem in das Becherglas zurückgebracht und so, wie oben gelegentlich der Methode von Lohrlich beschrieben wurde, weiter behandelt. Bei den Parallelanalysen erhielten wir so aus je 5 g Heu:

0,9840 g; 0,9850 g; 0,9915 g aschehaltige Cellulose.

Diese Cellulose wurde lufttrocken gemacht und von ihr abermals je 2 mal 1 g auf genau dieselbe Art verarbeitet. Von 1 g Cellulose, das 0,9476 g Trockensubstanz und 0,0040 g Asche enthielt, erhielten wir:

a) 0,8696 g b) 0,8622 g aschefreie Cellulose.

Die abermalige Behandlung in der geschilderten Weise hatte also einen Verlust von 7,8 und 8,6% veranlaßt.

Dieser Versuch zeigt, daß die Behandlung der Cellulose mit KOH allein einen viel geringeren Verlust als bei der gleichzeitigen Anwendung von H_2O_2 zur Folge hat.

Wir haben endlich noch Versuche ausgeführt, bei denen auch die hohe Erhitzung auf 180° vermieden wurde. Diese erschien uns unnötig und geeignet, größere Verluste an Cellulose herbeizuführen. Die Methodik der weiteren Versuche schloß sich also ziemlich eng an das Verfahren von Simon und Lohrlich an. Nur unterließen wir dabei, ebenfalls um allzuhohe Temperaturen zu umgehen, das Eintragen des Stangenkali in heißes Wasser, ferner den Zusatz von H_2O_2 und weiter die Fällung mit Alkohol. Hierdurch können bei Analysen kohlenhydrat- und eiweißhaltiger Gemische sehr wohl andere Substanzen als Cellulose mit niedergerissen werden, andererseits fallen aber, wie wir uns überzeugt haben, bei Anwendung reiner Cellulose gar keine oder nur höchst geringe Mengen von einer Substanz aus, die nicht mit Cellulose, vielleicht aber mit Acid-cellulose identisch ist.

Die flockige Ausfällung war löslich in verdünnter Lauge und zeigte mit Chlorzinkjodreagens eine Färbung, die etwa der der Erythroextrinlösungen mit Jod entsprach. Wir rührten also die zu untersuchende Substanz mit 100 ccm kalten Wassers an, brachten hierzu 100 g Stangenkali und erhitzten dann

1 Stunde auf dem kochenden Wasserbade. Hierauf wurde durch ein gehärtetes Filter (Schleicher-Schüll) abfiltriert und der Rückstand mit kochendem Wasser solange gewaschen, bis das ablaufende Wasser nur noch ganz schwach alkalisch reagierte. Dann wurde der Rückstand in das Becherglas zurückgespritzt und auf ein gewogenes Filter gebracht, quantitativ (Platinblech) mit heißem Wasser, verdünnter Essigsäure, heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und zur Wägung gebracht.

Einige derartige Versuche seien im folgenden mitgeteilt:

1. Je 3 g Heu gaben auf diese Weise:

a) 0,7180 g, b) 0,7190 g aschehaltige Cellulose.

Diese Cellulose wurde lufttrocken gemacht und zeigte dann einen Gehalt an Trockensubstanz von 97,80%.

Je 0,7 g davon gaben bei nochmaliger Analyse:

a) 0,6475 g, b) 0,6380 g aschehaltige Cellulose.

Die Heucellulose hatte also auch hier bei der nochmaligen Behandlung mit KOH 5,4 bzw. 6,8% eingebüßt.

Einige weitere Versuche wurden direkt mit Heucellulose, die wir auf dieselbe Weise herstellten, angestellt.

2. Angewandt je 1 g Heucellulose; es resultierten:

a) 0,8962 g, b) 0,8976 g aschehaltige Cellulose.

a) zeigte einen Aschegehalt von 0,0148 g, enthielt also 0,8814 g aschefreie Cellulose.

Da die angewandte Cellulose 93,94% Trockensubstanz enthielt, war ein Verlust von ca. 4,6% eingetreten (berechnet für aschehaltige Cellulose).

b) Von der hier gewonnenen Menge wurden nach einiger Zeit 0,7 g mit einer Trockensubstanz von 0,6584 g nochmals verarbeitet, es resultierten 0,6128 g aschefreie Cellulose. Bringt man den in der Probe a) gefundenen Aschegehalt in Anrechnung, so waren von der Probe b) bei der zweiten Behandlung ca. 5,4% verloren gegangen.

3. 4 Portionen von je 1 g Heucellulose wurden in gleicher Weise behandelt, nur daß beim Auswaschen keine Essigsäure zur Anwendung kam. Es wurden dann (bei einer Trockensubstanz des angewandten Materials von 0,9394 g pro 1 g) erhalten:

a) 0,9008 g, b) 0,9026 g, c) 0,9034 g, d) 0,9000 g aschehaltige Cellulose.

Portion a) besaß einen Aschegehalt von 0,0164 g, Portion b), c), d) wurden gemischt, lufttrocken gemacht und davon je 2×1 g (Trockensubstanz 0,9398 g) zu einer weiteren Bestimmung verwendet. Es resultierten:

0,8842 g und 0,8840 g aschefreie Cellulose. Unter Berücksichtigung des in der Portion a) bestimmten Aschegehaltes hatte also die Cellulose bei der zweiten Bestimmung eine Verminderung von ca. 4,3% erlitten.

Auch diese Versuche zeigen, daß selbst bei Wasserbadtemperatur Ätzkalilösungen von der angewandten Konzentration Cellulose zu zerstören vermögen, wenn auch in viel geringerer Weise, als dies bei gleichzeitiger Anwendung von H_2O_2 der Fall ist.

Zusammenfassung: Durch die angeführten Versuche glauben wir bewiesen zu haben, daß die Methode von Simon und Lohrisch keinesfalls als eine Methode der quantitativen Cellulosebestimmung angesehen werden darf. Überhaupt ist hoch konzentrierte Kalilauge, da sie stets Cellulose mehr oder weniger angreift und verändert, zur Verwendung bei einer quantitativen Bestimmung der Cellulose ungeeignet. Deshalb ist auch die ältere Langesche Methode keine quantitative Methode. Bei gleichzeitiger Verwendung von H_2O_2 wird aber die Cellulose in noch viel weitgehender und ganz unkontrollierbarer Weise zerstört, so daß die Anwendung von H_2O_2 in konzentrierter alkalischer Lösung bei Cellulosebestimmungen ganz unzulässig ist.