

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in den Futter- und Nahrungsmitteln.

Von

J. König in Münster i. W.

Die Untersuchung der Futter- und Nahrungsmittel erstreckt sich bis jetzt für gewöhnlich auf die direkte Bestimmung des Wassers, der Stickstoffsubstanzen ($N \times 6,25$), des Fettes (Aetherausuges), der Rohfaser (nach dem Verfahren von W. Henneberg) und Mineralstoffe, während die sog. stickstofffreien Extraktstoffe (auch häufig Kohlenhydrate genannt) aus der Differenz der Summe obiger Bestandtheile von 100 einfach berechnet werden. Sie schliessen daher sehr verschiedenartige stickstofffreie Stoffe bekannter und unbekannter Natur ein. Im Allgemeinen werden diese entweder durch Wasser (z. B. die Zucker-, Dextrin-, Gummi-Arten, die organischen Säuren etc.) oder durch verdünnte Säuren (z. B. die Stärke und nahestehende Anhydride) gelöst. Letztere Gruppe ist bis jetzt noch die dunkelste unter den Bestandtheilen der Futter- und Nahrungsmittel. Sie hat aber in der letzten Zeit durch die dankenswerthen Arbeiten von B. Tollens über das Vorkommen von Pentosanen in den Futter- und Nahrungsmitteln eine wesentliche Aufklärung und Erweiterung erfahren.

Auch hat B. Tollens¹⁾ bereits Methoden ausgearbeitet, welche die quantitative Bestimmung der Pentosane gestatten. Die Methoden beruhen darauf, dass die Pentosen bzw. Pentosane durch Destillation mit Salzsäure von 1,09–1,10 spec. Gew. im Gegensatz zu den Hexosen oder Hexosanen, die sich beim Behandeln mit dieser Säure in Lävulinsäure und andere Spaltungsprodukte umsetzen, flüchtiges Furfurol (den Aldehyd der Brenzschleimsäure) liefern, welches im Destillat durch Zusatz von entweder Phenylhydrazin oder Phloroglucin ausfällt und quantitativ bestimmt werden kann.

Von diesen Methoden verdient die letztere, die Fällung mit Phloroglucin, wegen ihrer bequemerer Ausführungsweise und ebenso grossen Genauigkeit den Vorzug.

Ausser den Pentosen bzw. Pentosanen sind in den Pflanzenstoffen bis jetzt keine anderen Verbindungen, wenigstens nicht in wesentlichen Mengen, gefunden worden, welche bei der Destillation mit Salzsäure von 1,09–1,10 spec. Gew. Furfurol liefern²⁾.

¹⁾ Landw. Vers.-Stat. 1893, Bd. 42, S. 381 u. 398 und Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind., Bd. 44, Heft 460, Bd. 46, Heft 480; ferner Zeitschr. angew. Chem. 1896, S. 194.

²⁾ Zwar liefern die Oxydationsprodukte der Glykosen, das Glykosan, die Glykonsäure, ferner besonders die Glukuronsäure nach obiger Methode „Furfurol“; dasselbe ist der Fall, wenn die der Hexosengruppe angehörenden Stoffe: Stärke, Rohr- und Milchzucker sowie Cellulose mit oxydirenden Mitteln behandelt werden. Aber solche Oxydationsprodukte sind bis jetzt entweder in den Pflanzen noch nicht gefunden oder es finden sich unter ihnen wirkliche Pentosane oder Pentosen, die also aus den Hexosen unter Abspaltung eines C-Atoms durch Oxydation gebildet werden.

Die vielfachen Untersuchungen der letzten Jahre haben aber ergeben, dass die Pflanzen recht erhebliche Mengen Pentosane, d. h. Furfurol liefernde Stoffe, die wir einstweilen als Pentosane ansehen müssen, enthalten, nämlich von einigen wenigen bis zu 27 % (letztere in den Stroharten).

Die Analyse der Futter- und Nahrungsmittel wird daher fortan durch die Bestimmung dieser Stoffgruppe erweitert und vervollkommen werden müssen, zumal angenommen werden kann, dass dieselben sich auch bei der Ernährung nicht völlig den Hexosen oder Hexosanen gleichwerthig verhalten werden.

Es fragt sich nur weiter, wie sich die genannte Bestimmungsmethode der Pentosane in Uebereinstimmung mit der bisher üblichen Analyse der Futter- und Nahrungsmittel bringen lässt.

Die von R. Grossmann und mir angestellten Untersuchungen¹⁾ haben ergeben, dass ein Theil der Pentosane leichter, ein anderer schwerer hydratisirt wird, wie das nach dem bekannten Verhalten der Cellulose nicht anders erwartet werden kann. So wird schon ein Theil der Pentosane in ähnlicher Weise wie Hexosane (Stärke) durch Behandeln mit Diastase, durch verdünnte Salzsäure oder durch überhitzten Wasserdampf in lösliche Form übergeführt.

Auch durch Behandeln der Pflanzenstoffe mit 1¼ proc. Schwefelsäure und 1¼ proc. Kalilauge nach dem bekannten Henneberg'schen (oder sog. Weender-) Verfahren wird ein Theil der Pentosane gelöst, ein grösserer oder geringerer Theil bleibt ungelöst. Wir fanden z. B.

	Gehalt an Rohfaser %	Pentosane in der Trockensubstanz:		Also gelöst in Procenten der Substanz %	In Procenten der Pentosane	
		der ursprüng- lichen Substanz %	der Rohfaser nach Henneberg %		gelöst %	ungelöst %
Körner:						
Erbsen	6,47	4,35	1,64	2,71	62,80	37,20
Roggen	2,49	10,54	1,64	8,90	84,44	15,56
Stroh:						
Erbsen	40,85	11,92	4,81	7,11	59,65	40,35
Roggen	53,50	22,58	7,13	15,45	68,42	31,58

Für die Rohfaser nach Fr. Schulze fanden wir:

Grasheu	37,05	16,95	7,05	9,90	58,41	41,59
Kleeheu	36,98	12,19	4,77	7,42	60,87	39,13

Diese Thatsache ist schon von verschiedenen Seiten festgestellt. E. Schulze²⁾ fand z. B. in der nach Fr. Schulze mit chlorsaurem Kalium dargestellten Cellulose, welche im Allgemeinen als rein gilt, noch folgende Mengen Pentosane:

Cellulose von:

Lupinenschalen	Erbsenschalen	Roggenstroh	Rothklee	Tannenholz
12,42 %	11,33 %	6,53 %	7,05 %	4,03 %

¹⁾ Landw. Vers.-Stat. Bd. 48, S. 81.

²⁾ Zeitschr. physiol. Chem. Bd. 16, S. 430 u. 433.

Winterstein¹⁾ hat in der solcher Weise dargestellten Cellulose aus Buchenholz noch 12,66 % Pentosane nachgewiesen. In demselben verblieben nach Behandeln mit

1 1/4 proc.	5 proc.	5 proc.	10 proc.
Schwefelsäure		Natronlauge	
	3 Stunden lang		
26,46 %	18,46 %	3,94—6,62 %	3,64 %

Tollens und Düring²⁾ untersuchten die nach verschiedenen Verfahren dargestellten Rohfasern auf Gehalt an Pentosanen und fanden:

1. Uebliches Verfahren, sog. Weender, nach Henneberg:

	Wiesenheu	Roggenstroh	Kleeheu	Lupinenstroh	Hammelfäces
	%	%	%	%	%
Rohfaser	26,31	48,62	39,82	54,35	27,53
Pentosane { in der ursprünglichen Substanz	18,95	29,09	16,08	20,83	20,22
{ in der Rohfaser	5,22	11,01	6,08	9,01	6,37
{ also gelöst	13,73	18,08	10,00	11,82	13,85
In Procenten der Pentosane blieben ungelöst	27,54	37,84	37,69	43,21	31,50

2. Verfahren von Fr. Schulze (Behandeln mit chlorsaurem Kalium etc.):

Pentosane in der Cellulose	21,44	27,04	14,35	16,20	21,45
--------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

3. Verfahren von Gabriel (Behandeln mit Glycerinkali³⁾):

Pentosane in der Rohfaser	30,57	33,42	17,40	21,31	29,67
-------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass durch das übliche Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser ein erheblicher Theil, nämlich bis zu $\frac{4}{10}$ der vorhandenen Pentosane ungelöst bleiben und dass auch nach dem Verfahren von Fr. Schulze, welches noch die verhältnissmässig reinste Cellulose liefert, noch ein erheblicher Theil bis zu $\frac{3}{10}$ der vorhandenen Pentosane nicht gelöst werden, sondern der Cellulose anhaften bleiben. Das wäre auch nicht weiter von Belang, wenn es bloss darauf ankäme, einen Ausdruck für den Gehalt an Zellmembran zu gewinnen. Denn wir wissen schon lange, dass die Zellmembran aus Anhydriden der Hexosen und Pentosen von verschiedenem Löslichkeitsgrad (nach E. Schulze aus sog. Hemicellulose und wahrer Cellulose) besteht, und dass man je nach Concentration der Säuren und Alkalien und je nach der Dauer der Einwirkung derselben auf die Futter- und Nahrungsmittel behufs Lösung der sonstigen Bestandtheile derselben eine verschiedene Menge „Rohfaser“ (Zellmembran) finden wird.

Wenn daher durch Anwendung von Lösungsmitteln von bestimmtem Gehalt in bestimmter Ausführung ein gleichmässiger Ausdruck für den Gehalt an

¹⁾ Dissertation. Zürich 1892. S. 31.

²⁾ Journ. Landw. 1897 S. 79.

³⁾ 33 g Kalihydrat werden in 1 l Glycerin gelöst, hiervon 60 ccm auf 2 g Substanz verwendet und damit auf 180° erwärmt.

diesem Bestandtheil der Futter- und Nahrungsmittel gewonnen würde, so könnte das Verfahren befriedigen und würde relativ richtige Zahlen liefern.

Von diesem Gesichtspunkte aus hat auch W. Henneberg seine Methode zur Bestimmung der Rohfaser von Anfang an¹⁾ aufgefasst. Das Verfahren würde daher auch dann noch relativ richtig bleiben, wenn die nach demselben gewonnene Rohfaser stets einen gleichen Gehalt an Pentosanen, d. h. in Procenten der letzteren aufwiese.

Dieses ist aber nach den vorstehenden und nachfolgenden Untersuchungen nicht der Fall. Es bleiben bei den verschiedenen Futter- und Nahrungsmitteln in der Rohfaser nach dem üblichen Henneberg'schen Verfahren verschiedene Mengen Pentosane ungelöst, und wenn daher die Pentosane — was jetzt durchaus nothwendig erscheint — besonders bestimmt werden, so gelangen sie nicht nur doppelt, einmal für sich allein in der Gesamtmenge und dann zum Theil bei der Rohfaser zum Ausdruck, sondern die Rohfaser bildet, da sie bald mehr, bald weniger Pentosane enthält, keinen vergleichbaren Ausdruck mehr.

Aus dem Grunde habe ich mich seit einiger Zeit bemüht, ein Verfahren zu finden, welches eine thunlichst pentosanfreie Rohfaser liefert.

Da durch Destillation mit 12 proc. Salzsäure nach dem Verfahren von B. Tollens die Pflanzenstoffe zum Theil verkohlen, so kann dieses Verfahren für Gewinnung einer pentosanfreien Rohfaser nicht dienen.

Einige in Gemeinschaft mit R. Grossmann ausgeführte Versuche, in denen 6 proc. Schwefel- oder Salzsäure längere Zeit einwirken gelassen, oder in denen eine höhere Temperatur durch Zusatz von konc. Zinkchloridlösung bei ersteren und organische Säuren (Wein- und Citronensäure), ferner Eisessig für sich allein angewendet wurden, führten nicht zum Ziele; die Lösungsmittel lieferten entweder keine pentosanfreie Rohfaser oder sie bewirkten eine theilweise Verkohlungs der Pflanzenstoffe. Günstiger verhielt sich ein 3—4 stündiges Dämpfen mit 2—3 proc. Schwefelsäure bei 3—4 Atmosphären; Roggenstroh-Rohfaser wurde auf diese Weise fast pentosanfrei und behielt ihre natürliche Struktur bei, ohne zu verkohlen. Das Letztere war aber bei anderen Pflanzenstoffen wiederum nicht der Fall.

Der Umstand, dass Zulkowski²⁾ zur Lösung der Stärke mit Erfolg Glycerin angewendet, M. Hönig³⁾ dasselbe für sich allein, Gabriel⁴⁾ unter Zusatz von Kalihydrat (33 g auf 1 l) auch zur Bestimmung der Rohfaser vorgeschlagen hat, veranlasste mich, hiermit Versuche anzustellen.

Weizenkleie und Biertreber, die zu den pentosanreichen Futtermitteln gehören, wurden einerseits mit Glycerin allein bei 180—190°, andererseits mit Glycerin unter Zusatz von 0,5 % Kalihydrat bei 140—150° — je 5 g Substanz

¹⁾ Vergl. B. Tollens: Journ. Landw. 1897, S. 295 bzw. S. 334.

²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1882, S. 578.

³⁾ Chem. Ztg. 1890, S. 868 u. 902.

⁴⁾ Zeitschr. physiol. Chem. Bd. 16, S. 270.

auf 200 ccm Glycerin — je 1 Stunde gekocht, und im Rückstand die Pentosane bestimmt. Es wurden, auf Trockensubstanz berechnet, gefunden an Pentosanen:

	Ursprüngliche Substanz	Im Rückstand nach 1stündigem Kochen mit:	
		200 ccm Glycerin bei 180—190°	mit 200 ccm Glycerin + 0,5 % Kalihydrat bei 140—150°
Weizenkleie	17,68 %	5,60 %	6,28 %
Biertreber	19,15 %	7,00 %	8,99 %

Die Rückstände enthielten daher noch erhebliche Mengen Pentosane, nämlich noch 30—45 % der ursprünglichen Menge, so dass weitere Versuche, auf diese Weise zum Ziele zu gelangen, aussichtslos erschienen.

Dagegen erwies sich ein geringer Zusatz von Säure (Schwefelsäure) zum Glycerin als erfolgreich. Schon durch Zusatz von 1 % Schwefelsäure zum Glycerin und durch 1stündiges Kochen bei 135—140° gelingt es, bei fast allen Pflanzenstoffen die Pentosane entweder ganz oder doch bis auf ganz geringe Mengen in Lösung zu bringen.

Ich will hier nicht die Ergebnisse der zahlreichen Einzelversuche auführen, welche bezweckten, einerseits die geeignetste innezuhaltende Temperatur, die Höhe des Schwefelsäure-Zusatzes, die Menge des Glycerins im Verhältniss zur Substanz, die Dauer der Erhitzung etc. festzustellen. Die Ergebnisse nach dieser Richtung sind kurz folgende:

1. Die Anwendung einer Temperatur von nur 120—130° ist nicht ausreichend, die Pentosane bei allen Pflanzenstoffen gleichmässig in Lösung zu bringen. Die geeignetste Temperatur liegt zwischen 130 bis 140°; die Anwendung einer höheren Temperatur bewirkt zwar eine schnellere Hydratisation der Pentosane, aber greift auch die Hexosane wesentlich stärker an.
2. In den Grenzen von 1, 1,5, 2 bis 3 % Schwefelsäure-Zusatz zum Glycerin ist die Höhe des Säuregehaltes weniger von Einfluss auf die vollständige Lösung der Pentosane als die längere Zeit der Einwirkung. Durch einen Zusatz von 3 % Schwefelsäure zum Glycerin werden die Pentosane zwar schneller gelöst als durch einen Zusatz von 1 %, aber nicht in dem Maasse schneller und besser, als der Konzentration entspricht.
3. Glycerinmengen von 100, 150 und 200 ccm auf je 3 g Substanz wirken bei einer und derselben Temperatur und derselben Kochdauer annähernd gleich gut; die Menge von 200 ccm auf 3 g Substanz erscheint jedoch als die angemessenste, und zwar Glycerin von 1,230 spec. Gewicht, d. h. mit 12,5 % Wasser und 87,5 % Glycerin.
4. Bei höheren Temperaturen und bei grösserem Säuregehalt werden die Pentosane in kürzerer Zeit in Lösung übergeführt als bei niedriger Temperatur und geringerem Säuregehalt. Als geeignete Zeitdauer der Einwirkung kann im Durchschnitt 1 Stunde für Kochen bei 131—133° vom Zeitpunkt des Kochens an, oder für

Dämpfen bei etwas mehr als 3 Atmosphären ($= 136-137^{\circ}$)¹⁾ oder $\frac{1}{2}$ Stunde für Kochen bei $135-137^{\circ}$ angesehen werden.

Auf Grund dieser verschiedenen Einzelversuche bin ich vorläufig zu folgenden zweckmässigsten Verfahren gelangt:

1. Verfahren: Behandeln der Pflanzenstoffe unter Druck im Dampftopf (Autoklaven).

Je 3 g lufttrockne, d. h. 5--14 % Wasser enthaltende Substanz werden in eine trockne Porzellanschale von 500 ccm Inhalt gebracht, mit 200 ccm Glycerin von 1,230 spec. Gewicht, welches 20 g conc. (englische) Schwefelsäure (H_2SO_4) auf 1 l enthält, versetzt, in diesem durch Rühren mit einem Glasstab vertheilt, der Glasstab mit einem kleinen Rest der 200 ccm Glycerin abgespült und die Schale alsdann in einen Dampftopf gestellt, wie er zum Aufschliessen der Stärke benutzt wird. Nach Verschluss des Dampftopfes wird auf 3 Atmosphären d. h. bis auf 137° — gemessen durch ein Thermometer, welches von aussen in die im Deckel befindliche eiserne Tülle gesteckt wird — erwärmt und 1 Stunde lang genau auf diesem Druck bzw. bei dieser Temperatur gehalten. Darauf lässt man unter Entfernung der Flamme auf $80-100^{\circ}$ erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200 bis 250 ccm siedend heissem Wasser und filtrirt sofort durch ein Asbestfilter. Kann man nicht sofort filtriren, so versetzt man die erkaltete Flüssigkeit mit obiger Wassermenge und erwärmt erst vor der Filtration wieder auf $80-90^{\circ}$ und nimmt mit der wieder erwärmten Flüssigkeit die Filtration vor. Die Temperatur der Flüssigkeit von $80-90^{\circ}$ ist nothwendig, damit die Filtration flott von statten geht; eine kalte glycerinhaltige Flüssigkeit filtrirt schlecht.

Nachdem der Rückstand, was ohne jede Schwierigkeit gelingt, ganz auf das Asbestfilter gebracht ist, wird erst mit etwa 300—400 ccm kochend heissem Wasser, darauf wie bei der üblichen Rohfaserbestimmung mit etwa 50 ccm erwärmtem Spiritus von etwa 93 Vol.-Proc. Alkohol und zuletzt mit einem erwärmten Gemisch von Aether-Alkohol je nach der Substanz so lange ausgewaschen, bis das Filtrat völlig farblos ist.

Darauf wird das Asbestfilter, wenn man keinen Gooch-Tiegel angewendet hat, quantitativ in eine Platinschale gegeben, bis zur Konstanz des Gewichtes getrocknet, gewogen, darauf verbrannt, bis keine Kohletheilchen mehr wahrnehmbar sind, sondern der Asbest überall weiss gebrannt ist — die vollständige Verbrennung lässt sich durch Bedecken der Platinschale oder des Platintiegels mit einem Deckel wesentlich beschleunigen — und wieder gewogen. Die Differenz zwischen ersterem und letzterem Gewicht giebt die Menge aschefreier „Rohfaser“.

¹⁾ In einer eisernen in den Dampftopf hineinragenden Kapsel gemessen.

Wenn man einen Dampftopf von 25 cm lichter Tiefe und 20 cm lichter Weite des Kessels zur Verfügung hat, so lassen sich darin 4 Bestimmungen auf einmal ausführen; zu diesem Zweck werden die mit Rand versehenen Porzellanschalen von 500 ccm Inhalt in ein der Weite und Höhe des Dampftopfes angepasstes Drahtgestell eingesetzt und oben mit einem schwach gewölbten Deckel bedeckt¹⁾, der auf den etwas hervorragenden 3 Trägern des Gestelles ruht; Fig. 1 veranschaulicht die Anordnung.

Zur schnellen Filtration bedienen wir uns für die Bestimmung der Rohfaser und anderer mitunter schwer filtrirbarer Lösungen von organischen Stoffen der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung.

In den Trichter auf dem zu evakuirenden dickwandigen Erlenmeyer-Kolben giebt man einen Porzellanteller von etwa 65 mm Durchmesser mit ziemlich weiten²⁾ Löchern und schüttet auf denselben unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe feinfaserigen, in Wasser suspendirten Asbest gleichmässig so viel und so lange, bis sich

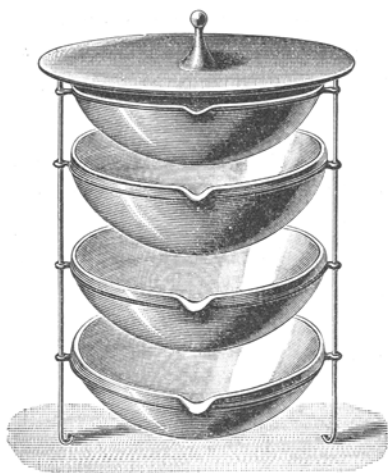


Fig. 1.

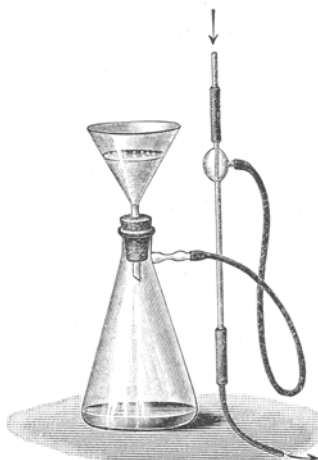


Fig. 2.

ein klar filtrirendes Filter gebildet hat. Hierzu ist durchweg nur eine verhältnissmässig dünne Lage Asbest erforderlich. Nach beendeter Filtration und Auswaschung lässt sich das Asbestfilter nebst einschliessendem Rückstand, nachdem man den Porzellanteller durch Einführung eines Glasstabes von unten in den Trichter gelockert und herausgenommen hat, leicht quantitativ abtrennen und sammeln. Man bringt ihn für die quantitative Bestimmung der Rohfaser in eine Platinschale, für die Bestimmung der Pentosane oder des Stickstoffs darin in Kolben und verfährt damit wie üblich.

Statt des Porzellan-Asbestfilters kann man sich auch sehr zweckmässig eines Gooch'schen Platintiegels bedienen; dieselben müssen nur verhältnissmässig grösser als für die Phosphorsäure-Bestimmungen etc. sein und ebenfalls thunlichst weite Löcher haben. Wir haben solche Tiegel³⁾ von 90 ccm Inhalt, 37 mm unterem Durchmesser

¹⁾ Das Bedecken der obersten Schale ist nothwendig, weil sonst das am Kesseldeckel condensirte Wasser in die obere Schale tropft und die Concentration des Glycerins fehlerhaft beeinflusst.

²⁾ Ist der Porzellanteller fein durchlöchert, so geht die Filtration nicht so rasch von statten.

³⁾ Die Tiegel sind von W. C. Heräus in Hanau angefertigt worden.

und von konischer Form, die mittelst eines doppelwandigen, aber weichen Kautschukschlauches von 30 mm Durchmesser im Lichten auf die Aspirationsflasche (Fig. 2) aufgesetzt werden. Die Filtration geht selbstverständlich nicht so schnell, wie bei dem grösseren Porzellan-Asbestfilter mit weiteren Löchern vor sich, und muss die zu filtrierende glycerinhaltige Flüssigkeit während der Filtration stets recht heiss gehalten werden. Indess hat das Sammeln der rückständigen Rohfaser im Platintiegel, worin sie gleich weiter getrocknet und später nach dem Wägen verbrannt werden kann, sowohl Annehmlichkeit als auch Vorzüge, was die Genauigkeit der Bestimmungen anbelangt.

2. Verfahren: Kochen der Pflanzenstoffe mit Glycerin. Da in manchen Laboratorien Dampftöpfe (Autoklaven) von oben angegebener Grösse nicht vorhanden sind, ausserdem die Behandlung unter Druck für eine einzelne Bestimmung der Rohfaser umständlich erscheint, so habe ich weitere Versuche darüber angestellt, ob sich nicht durch direktes Kochen der Pflanzenstoffe mit schwefelsäurehaltigem Glycerin von vorstehendem Gehalt dieselben Ergebnisse erzielen lassen. Dieses ist der Fall und wird in folgender Weise erreicht:

Je 3 g lufttrockne, d. h. 5–14 % Wasser enthaltende Substanz werden verlustlos in einen etwa 600 ccm fassenden trocknen Glaskolben von Schott'schem Glase — wie er für die Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl benutzt wird — eingefüllt, wie oben mit 200 ccm Glycerin von 1,290 spec. Gewicht, welches 20 g konc. (englische) Schwefelsäure (H_2SO_4) auf 1 l enthält, versetzt, indem man etwa im Hals anhaftende Theilchen mit dem Glycerin in den Kolben spült, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden, der Inhalt bis zum Sieden erhitzt und von da an 1 Stunde genau im Sieden erhalten.

Der Kolben steht auf einer Asbestplatte oder auf einem mit kleinem Rand und mit schwacher Asbestlage versehenen eisernen Teller¹⁾ und wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein Thermometer bis in die Flüssigkeit führt und dessen andere Oeffnung ein Glasröhrchen enthält, welches mit dem aufrechtstehenden Kühler durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Es ist darauf zu achten, dass die Flamme nicht über den Rand des Asbest- oder Eisentellers hinüberschlägt und die Kolbenwandung erreicht, weil dadurch leicht eine theilweise Verkohlung der anhaftenden Substanz eintreten kann. Wenn die Flüssigkeit die Temperatur von 120–130° erreicht, so beginnt sie meistens stark zu schäumen; man muss alsdann und auch später beim Sieden einige Male umschwenken. Ein Uberschäumen findet aber, wenn die erste starke Schaumbildung vorüber ist, nicht

¹⁾ Man kann sich zu dem Zweck auch wie bei den Pentosan-Bestimmungen eines Metallbades von Rose'schem Metall (1 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 2 Th. Wismuth) bedienen, indess hat eine solche Unterlage unter dem Kolben den Nachtheil, dass letzterer nicht feststeht, sondern mit einer Klammer festgehalten werden muss, wodurch wie auch durch das flüssige Metallbad ein Umschwenken des Kolbeninhaltes erschwert wird, was zeitweise während des Kochens nothwendig ist.

statt, weil die aus dem Kühler herunterfliessenden Tropfen den Schaum wieder vertheilen.

Die Flüssigkeit von vorstehendem Gehalt hält sich während des Kochens bei aufgesetztem Kühler konstant zwischen 131—133°; bei einigen Stoffen wurde nur eine etwas niedrigere Temperatur beobachtet; die Ursache dieser Abweichung habe ich bis jetzt noch nicht ermitteln können¹⁾; die geringe Abweichung hat aber bis jetzt keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse gezeigt.

Wenn die Flüssigkeit 1 Stunde gekocht hat, so lässt man auf 80 bis 90° erkalten, verdünnt alsdann unter langsamem Eingiessen und anfänglichem Umschwenken mit 200—250 ccm kochend heissem Wasser wie oben, filtrirt direkt aus dem Kolben durch eines der vorhin beschriebenen Asbestfilter und verfährt bezüglich des Auswaschens und Trocknens genau wie bei dem Verfahren 1. Der unlösliche Rückstand spült sich ohne jede Schwierigkeit quantitativ leicht mit der glycerinhaltigen Flüssigkeit bzw. mit dem Waschwasser auf's Filter. Kann man die Flüssigkeit nach dem Kochen nicht sofort filtriren, so lässt man einfach stehen und erwärmt dieselbe unter Verdünnen mit 200 bis 250 ccm Wasser vor der Filtration wieder auf 80—90°.

Für das Kochen mit der schwefelsäurehaltigen Glycerinlösung bediene ich mich einer Vorrichtung (Fig. 3, S. 13), welche die Bestimmung von 4 Proben gleichzeitig gestattet; sie lässt sich je nach dem vorhandenen Raum beliebig vermehren oder vermindern. Die Verbindung des Glasröhrchens im Pfropfen des Kolbens mit dem Kühler schliesst nicht fest an, sondern lässt zweckmässig genügend Zwischenraum, um bequem umschwenken zu können. Die Anbringung eines Thermometers ist bei beständiger Anwendung des Glycerins von obigem Gehalt zwar nicht durchaus nothwendig, aber doch empfehlenswerth, um die Kochtemperatur, die 131—133° erreichen soll, zu kontrolliren.

Das anzuwendende Glycerin muss aber stets auf sein spec. Gewicht geprüft werden, weil dasselbe bekanntlich, je nach dem Wassergehalt, einen verschiedenen Siedepunkt besitzt; einige Procent Wasser mehr oder weniger bedingen verhältnissmässig ebenso grosse Unterschiede im Siedepunkt. Aus dem Grunde müssen die Flaschen mit dem Glycerin stets gut verschlossen gehalten werden, um Wasseranziehung aus der Luft zu verhindern.

Auch empfiehlt sich, das zum Kochen dienende Glycerin mit 2% Schwefelsäure nicht zu lange unbenutzt stehen zu lassen, weil alsdann Dunkelfärbung und vielleicht theilweise Zersetzung in demselben eintritt.

Die Pentosan- bzw. Furfurol-Bestimmungen sind nach der Phloroglucinmethode von B. Tollens²⁾ ausgeführt, für die Berechnung der sehr geringen unter 0,20 g Furfurol-Phloroglucid liegenden Mengen ist mit der

¹⁾ Vielleicht ist diese Schwankung im Siedepunkt durch geringe Unterschiede im Wassergehalt des Glycerins wie der verwendeten Pflanzenstoffe, deren Wassergehalt von 7,28—13,64 % schwankte, bedingt. Hierüber werden jetzt weitere Untersuchungen angestellt.

²⁾ Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind., Bd. 46, S. 480; vergl. auch die 2. Aufl. meines Werkes: „Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe“. Berlin 1898, S. 225.

Zahl 1,70 bis 1,75 dividirt, und die Korrektion 0,0104¹⁾ nicht abgezogen, sondern der erstere Quotient zur Umrechnung auf Pentosane direkt mit 1,88 multiplicirt.

Die so nach dem alten und dem neuen Verfahren erhaltenen Resultate sind, auf wasserfreie Substanz berechnet, folgende:

	In der ursprüng- lichen Substanz		1. Uebliches Verfahren nach W. Henneberg			2. Dämpfen mit Glycerin von 1,230 spec. Gewicht und 2 % Schwefelsäure			3. Kochen mit Glycerin von 1,230 spec. Gewicht und 2 % Schwefelsäure		
	Pento- sane	Stick- stoff	Roh- faser	Pento- sane in der Rohfaser	Stick- stoff	Roh- faser	Pento- sane in der Rohfaser	Stick- stoff	Roh- faser	Pento- sane in der Rohfaser	Stick- stoff
1. Roggenstroh	26,98	0,83	52,32	9,65	0,18	43,56 43,99 43,61 44,28	1,14 — 0,52 1,44	0,13	43,44	0,90	0,14
2. Erbsenstroh	14,95	2,21	40,50	6,09	0,09	30,41	0,99	0,19	30,41 29,74	0,87	0,27
3. Grasheu (Wiesenheu)	17,03	2,52	32,45	4,47	0,16	25,78 26,51 26,18	0,37 — 0,35	0,37	26,29	0,37	0,29
4. Kleeheu	12,42	3,28	33,05	4,21	0,26	24,07	0,62	0,17	24,46 24,30	0,52	(0,41)
5. Weizenkleie	17,61	3,33	10,65	0,28	0,13	11,17 11,04	0 0	0,20	10,68	0	0,23
6. Biertreber	19,15	4,85	16,60	1,39	0,05	15,45 15,81	0,13 0,13	0,18	16,17	0	0,13
7. Spargel	10,28	4,93	17,41	2,49	0,27	14,78 14,77	0,34 0,34	0,14	15,03 15,01	Spur	0,15
8. Braunkohl	8,02	4,33	12,29	1,03	0,15	11,24 (11,89)	0,12 0,12	0,21	11,15	0	0,20
9. Leinsamen	7,91	4,57	8,93	0,78	0,22	7,63 7,85	0 0	0,19	7,53	0	0,13
10. Roggenmehl	—	—	0,99	0	—	1,05	0	—	1,02	0	—
11. Weizenmehl	—	—	0,41	0	—	0,33	0	—	0,27	0	—

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man die Substanz mit 200 cem Glycerin von vorstehendem Gehalt in offenen Schalen $\frac{1}{2}$ Stunde bei 135 bis 137° erhitzt. Das Glycerin verliert über 100° einen Theil seines Wassers, in Folge dessen die Temperatur des nicht vor Verdunstung geschützten Glycerins rasch steigt. Die Temperatur wurde thunlichst auf 135—137° gehalten, jedoch liess sich bei Anwendung von Metallbädern oder Asbestplatten nicht vermeiden, dass die Temperatur nicht vorübergehend auf 133° sank oder bis 140° stieg.

¹⁾ Bei Anwendung der Rohfaser von 3 g Substanz betrug in vielen Fällen nach dem neuen Verfahren die Menge von Furfurol-Phloroglucid nur 0,0104 g und weniger.

Auf diese Weise wurde für die wasserfreie Substanz gefunden:

Futtermittel	Rohfaser %	Pentosane in der Rohfaser %	Stickstoff %	Futtermittel	Rohfaser %	Pentosane in der Rohfaser %	Stickstoff %
1. Roggenstroh	44,71	1,78 1,52	0,14	3. Weizenkleie	8,51 9,09	0 0	0,09 0,11
2. Grashen	25,90 25,84 25,95	0,47	0,37	4. Biertreber	13,98 13,24	0 0	0,11

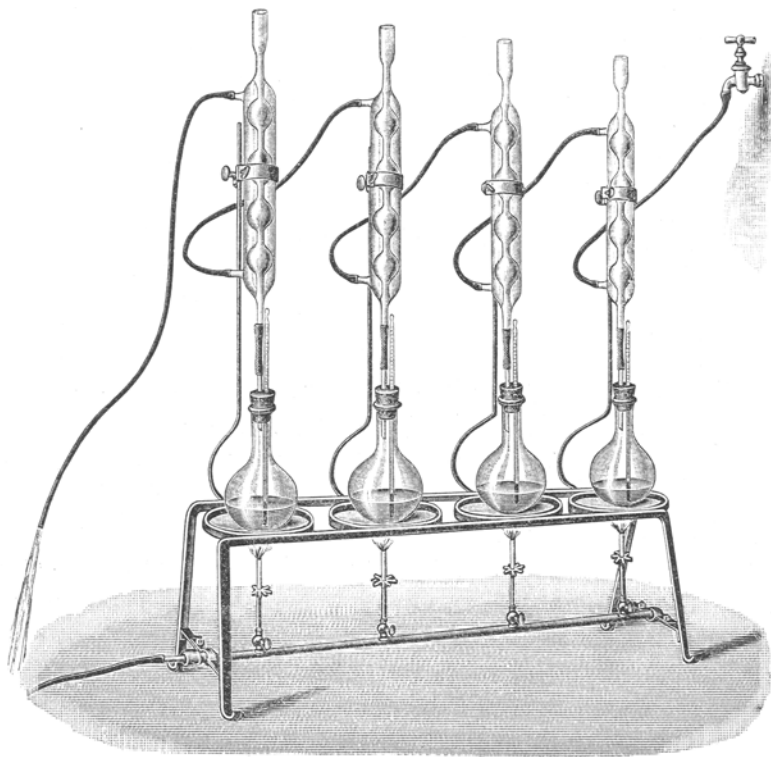


Fig. 3.

Auch durch dieses Verfahren können pentosanfreie Rohfasern erhalten werden, jedoch fallen die Resultate nicht so gleichmässig aus wie nach den beiden ersten Verfahren. Das kommt eben daher, dass sich die Temperatur von 135 bis 137° unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht genau oder nur bei fortwährender genauer Regulirung der Flamme innehalten lässt. Dabei muss fortwährend gerührt werden, um in den oberen und unteren Schichten eine gleichmässige Temperatur zu erzielen. Versuche, die Temperatur von 135–137° durch Erwärmen der Schale in einem geschlossenen Paraffin- oder Oelbade¹⁾

¹⁾ Die Schale direkt in ein Oel- oder Paraffinbad zu stellen, empfiehlt sich schon wegen der Lästigkeit des späteren Reinigens der Schale von Oel oder Paraffin nicht.

zu erzielen, sind bis jetzt nicht geglückt. Ich habe daher diese Art der Anwendung des obigen Glycerins einstweilen nicht weiter verfolgt.

Gleichzeitig mögen hier noch einige Versuche mitgeteilt werden, welche darthun sollten, welche Concentration des Glycerins und welche Kochdauer die zweckmässigste für die Erreichung der Aufgabe sei?

3 g Substanz 1 Stunde lang gekocht mit 200 ccm Glycerin + 2 % Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	Roggenstroh		Grasheu	
	Rohfaser	Pentosane in der Rohfaser	Rohfaser	Pentosane in der Rohfaser
	%	%	%	%
1. Glycerin von 1,230 spec. Gew. + 5 % Wasser, Siedepunkt 125°	46,02	2,36	28,01	1,29
2. Glycerin von 1,230 spec. Gew. + 2,5 % Wasser, Siedepunkt 128—129°	45,05	2,23	26,98	0,63
3. Glycerin von 1,230 spec. Gew. ohne Wasser- zusatz, Siedepunkt 131—133°	43,44	0,90	26,29	0,37
4. Glycerin von 1,239 (1,0240) spec. Gew., Siede- punkt 142°	35,31	Spur	24,45	0
5. Glycerin von 1,250 spec. Gew., Siedepunkt 152°	19,99	0	13,52	0
3 g Substanz mit 200 ccm Glycerin von 1,230 spec. Gew. ohne Wasserzusatz + 2 % Schwefelsäure:				
1. ½ Stunde gekocht	44,57	2,29	27,09	1,07
2. 1 Stunde gekocht	43,44	0,90	26,29	0,27
3. 1½ Stunde gekocht	42,37	0,89	25,64	0,30

Mit steigender Concentration des Glycerins über 1,230 spec. Gewicht wird daher die Zellmembran und mit ihr zuletzt neben den schwerlöslichen Pentosanen auch die wahre Cellulose schnell und um so mehr angegriffen, je höher die Concentration des Glycerins bzw. dessen Siedepunkt ist.

Auch durch 1½ständiges Kochen mit Glycerin von 1,230 spec. Gewicht wird die Rohfaser (Zellmembran) mehr angegriffen und weniger Rohfaser gefunden als durch 1ständiges Kochen, ohne dass die Rückstände entsprechend weniger Pentosane aufweisen. Die letzten Reste der Pentosane bzw. der Furfurol liefernden Stoffe scheinen hiernach nur sehr schwer beseitigt werden zu können, wenigstens bei den pentosan- und rohfaserreichen Pflanzenstoffen, wie den Strohart und in geringerem Grade bei den Heusorten.

Der Gehalt an Pentosanen in der nach den obigen 2 Verfahren erhaltenen Rohfaser ist aber, so weit bis jetzt die Untersuchungen reichen, bis auf Stroh so gering, dass er vernachlässigt werden kann; die vollständige Beseitigung derselben auch in diesen seltenen Untersuchungsgegenständen durch Anwendung einer längeren Koch- oder Dämpfdauer oder einer höheren Kochtemperatur bedingt auch gleichzeitig eine so erhöhte Lösung des unlöslicheren Theiles der Zellstoffe, der wahren Cellulose, dass dadurch der Gehalt an „Rohfaser“ um weit mehr vermindert wird, als der Abnahme an Pentosanen entspricht, daher ein solcher Weise gewonnener Ausdruck für den Gehalt an Rohfaser zu sehr von den früheren Werthen abweichen würde.

Im Uebrigen wird das neue Verfahren, wenn, wie wünschenswerth, die

Pentosane in den Futter- und Nahrungsmitteln berücksichtigt werden sollen, die Zusammensetzung derselben viel richtiger zum Ausdruck bringen, als dieses nach dem bisherigen Verfahren der Rohfaser-Bestimmung geschieht. Dieses erhellt aus folgender Uebersicht, welche angiebt, wie viel von den ursprünglichen Pentosanen in Procenten derselben noch in den Rohfasern nach dem alten und neuen Verfahren vorhanden sind und wie sich der Gehalt an Rohfaser nach dem neuen Verfahren zu dem nach dem alten Verfahren nach Abzug der Pentosane von letzterer Rohfaser stellt, nämlich im Mittel:

	In Procenten der ursprünglichen Pentosane sind verblieben in den Rohfasern			1.	2.	3.	4.	5.
	nach dem alten Verfahren	nach Dämpfen mit Glycerin	nach Kochen mit Glycerin	Rohfaser nach altem Verfahren	Pento- sane nach dem alten Verfahren [1—2]	Pentosan- freie Rohfaser nach dem alten Verfahren [1—2]	Rohfaser nach Behandeln mit Glycerin	
	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	Dämpfen o/o	Kochen o/o
1. Roggenstroh	35,77	3,82	3,33	52,32	9,65	42,67	43,86	43,44
2. Erbsenstroh	40,73	6,62	5,82	40,50	6,09	34,41	30,41	30,08
3. Grasheu	26,24	2,11	2,17	32,45	4,44	27,98	26,16	26,29
4. Kleeheu	33,89	4,99	4,19	33,05	4,21	28,84	24,04	24,38
5. Weizenkleie	1,58	0	0	10,65	0,28	10,37	11,11	10,68
6. Biertreber	7,26	0,68	0	16,60	1,39	15,21	15,63	16,17
7. Spargel	24,20	3,30	Spur	17,41	2,49	14,92	14,78	15,03
8. Braunkohl	12,84	1,49	0	12,29	1,03	11,26	11,57	11,15
9. Leinsamen	9,86	0	0	8,93	0,78	8,16	7,74	7,53

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, dass

1. in der Rohfaser nach dem üblichen Verfahren von W. Henneberg eine erhebliche und bei den einzelnen Pflanzenstoffen verschiedene Mengen Pentosane ungelöst bleiben, nämlich in Procenten der ursprünglichen Pentosane zwischen 1,58—40,73 o/o, dagegen nach dem neuen Glycerin-Verfahren nur zwischen 0—6,62 o/o. Die Leguminosen-Rauhfutterstoffe scheinen die Pentosane hartnäckiger zurückzuhalten als die Gramineen-Rauhfutterstoffe;
2. die nach Abzug der Pentosane von der Rohfaser nach dem alten Verfahren übrigbleibende Menge der pentosanfreien Rohfaser sich mehr oder weniger der Menge der fast pentosanfreien Rohfaser nach dem neuen Glycerin-Verfahren nähert. Bei den Pflanzenstoffen, bei welchen wie bei Weizenkleie, Biertrebern, Spargeln, Braunkohl und Leinsamen auch die nach dem alten Verfahren erhaltene Rohfaser nur mehr wenig Pentosane enthält, ist die Uebereinstimmung fast vollständig, oder ist die Menge der Rohfaser nach dem neuen Glycerin-Verfahren sogar etwas höher als die nach dem alten Verfahren erhaltene Menge Rohfaser. Es folgt daraus, dass das, was durch das schwefelsäurehaltige Glycerin aus den Zellstoffen mehr gelöst wird, als nach dem alten Verfahren, vorwiegend aus Pentosanen besteht.

Mit den Pentosanen wird aber auch nach dem Glycerin-Verfahren gleichzeitig die Stickstoffsubstanz ziemlich vollständig gelöst.

Der Stickstoffgehalt der Rohfaser nach dem neuen Glycerin-Verfahren beträgt im Durchschnitt 0,1—0,4 % und ist im Allgemeinen etwas höher als der in der Rohfaser nach dem alten Verfahren (mit 0,05—0,3 %); indess ist dieses Mehr nur unerheblich und kommt nicht in Betracht.

Auch kann dem neuen Verfahren der ziemlich hohe Preis des Glycerins zum Vorwurf gemacht werden; die zu verwendenden 200 ccm Glycerin kosten etwa 30—40 Pfg. Aber dieser Nachtheil wird durch die grosse Zeitersparniss und Bequemlichkeit mehr als aufgewogen.

Der Umstand, dass man mit einer einzigen Kochung oder Dämpfung fertig ist, dass die glycerinhaltigen heissen Flüssigkeiten — auch bei stärke- und ölreichen Futterstoffen und zwar letztere ohne vorherige Entfettung — schnell und klar filtriren, bietet gegenüber dem alten Verfahren so grosse Vortheile, dass jeder Analytiker, welcher häufig Rohfaser-Bestimmungen auszuführen hat, sich alsbald mit dem neuen Verfahren befreunden wird.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheint das Dämpfen übereinstimmendere Resultate zu liefern, als das Kochen.

Bis jetzt habe ich allerdings nur eine geringe Anzahl Futtermittel in vorstehender Weise untersuchen können; indess sind es einerseits solche, welche sehr reich an Pentosanen sind, andererseits solche, bei denen die Bestimmung der Rohfaser, wie bei stärke- und ölreichen Stoffen, besondere Schwierigkeiten oder Unannehmlichkeiten bereitet. Indess sollen die Untersuchungen fortgesetzt werden und behalte ich mir weitere Mittheilungen über die zweckmässigste Art der Anwendung des Glycerins, über die Zusammensetzung der hiermit erhaltenen Rohfaser wie der Umsetzungsprodukte der Proteinstoffe durch das vorstehende Verfahren vor.

Ein Beitrag sowie ein Vorschlag zur Kontrolle der Butter.

Von

K. Farnsteiner und W. Karsch.

(Mittheilung aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg.)

Seitdem man erkannt hat, dass der Gehalt des Butterfettes an Glyceriden flüchtiger Säuren von niedrigem Molekulargewicht nicht so konstant ist, als nach den ersten diesbezüglichen Untersuchungen anzunehmen war, gestaltet sich die Kontrolle der Butter auf Grund der chemischen Untersuchung überall da von Jahr zu Jahr schwieriger, wo gewiegte Geschäftsleute im Vertrauen auf die Uneinigkeit der Chemiker hinsichtlich der Beurtheilung der Butter sich mit mässigen Zusätzen von Fremdfetten begnügen. In der That sind zur Genüge