

598. H. Matthes und F. Streitberger; Über die Zusammensetzung der Kakao-Rohfaser.

[Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1907.)

J. König¹⁾ veröffentlichte in diesen Berichten eine Methode zur Trennung der Bestandteile der Pflanzenrohfasern, des Lignins, der Cellulose und des Cutins. Diese Methode beruht darauf, daß aus dem betreffenden pflanzlichen Stoff mittels eines von J. König²⁾ vorgeschriebenen Glycerin-Schwefelsäure-Gemisches die Rohfaser isoliert wird, alsdann durch ammoniakalische Wasserstoffsperoxydlösung das Lignin aboxydiert und schließlich durch Kupferoxydammoniak die reine Cellulose vom Cutin getrennt wird. Naturgemäß muß, da der Ligningehalt durch Differenz gefunden wird, zuvor die Gesamtröhfaser ermittelt sein.

Gegen die Methode zur Bestimmung der Rohfaser nach König, welche er selbst wiederholt modifiziert hat, sind von Filsinger³⁾, Beck⁴⁾, Welmans⁵⁾, Matthes und Müller⁶⁾, sowie Krzizan⁷⁾ wohlbegründete Einwände erhoben und verschiedene Verbesserungen des Verfahrens vorgeschlagen worden. Es muß daher bedenklich erscheinen, auf dem Königschen Originalverfahren eine Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Rohfaser aufzubauen.

König spricht den Wunsch aus, seine Methode auf ihre Zuverlässigkeit beim Nachweis fremder Beimengungen (Schalen) in Kakao und Pfeffer zu prüfen. H. Fincke⁸⁾ stellte demzufolge durch Versuche, die er in der von König angedeuteten Richtung ausführte, fest: »Der Gehalt der Schalen und Samenkerne bzw. entschälten Früchte« — von Kakao und Pfeffer — »an Reincellulose, Lignin und Cutin ist aber sowohl in Prozenten der Substanz als in Prozenten der Rohfaser nicht so verschieden, daß er einen wesentlich besseren Anhaltspunkt zur Unterscheidung geben könnte als der Gehalt an Gesamtröhfaser allein.« Weiter gelangt Fincke zu dem bemerkenswerten Er-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3564 [1906].

²⁾ loc. cit., ferner Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **12**, 385 [1906].

³⁾ Ztschr. für öffentl. Chemie **1900**, 225.

⁴⁾ Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **3**, 158 [1900].

⁵⁾ Ztschr. für öffentl. Chemie **1901**, 497.

⁶⁾ Ztschr. für Unters. d. Nahr.- und Genußmittel **12**, 159 [1906].

⁷⁾ Dieselbe Ztschr. **18**, 108 [1907].

⁸⁾ Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **13**, 265 [1907].

gebnis: »Interessant aber ist es, daß das, was wir bei diesen Substanzen als Rohfaser wägen, selbst im Höchstfall noch nicht zur Hälfte aus Cellulose besteht.«

Wir hielten es für nötig, die Kakao-Rohfaser näher auf ihre Bestandteile zu prüfen, und ermittelten, daß sie nicht nur färbende Extraktivstoffe, sondern auch stickstoffhaltige Substanzen als Verunreinigungen enthält. Zur Prüfung auf Stickstoffsubstanzen stellten wir uns aus einem reinen Puderkakao, und zwar aus je 3 mal 3 g entfetteter und bei 105° getrockneter Substanz, Rohfaser nach dem Weender-Verfahren¹⁾, demjenigen von König (Original)²⁾ und nach der von Matthes und Müller³⁾ abgeänderten Vorschrift dar. In diesen aus je 9 g Kakao gewonnenen »Rohfasern« bestimmten wir nach Kjeldahl den Gehalt an Stickstoff. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

	Stickstoff g	Stickstoff- Substanz g
Weender-Verfahren	0.0086	0.0538
Verfahren von J. König	0.0285	0.1781
Verfahren von J. König mit der Modifikation von Matthes und Müller	0.0068	0.0425

Aus diesen Zahlen erhellt, daß die Substanz, welche König bezw. Fincke als Lignin anspricht, nur zum Teil daraus bestehen kann.

Weiter aber darf nicht übersehen werden, daß der Stoff, welchen König als Cellulose bezeichnet, zum mindesten wesentlich veränderte Cellulose ist. Abgesehen davon, daß nach Bumcke und Wolfenstein⁴⁾ die Cellulose aus ihrer Lösung in Kupferoxydammoniak als Acidcellulose ausgeschieden wird, bedarf es vor allem noch eingehenderer Versuche, festzustellen, in welcher Weise Cellulose von Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung verändert wird. Wenn auch nach den Arbeiten von Bumcke und Wolfenstein, welche u. a. das Verhalten von Cellulose gegenüber Wasserstoffsperoxyd studierten, nicht anzunehmen ist, daß die stoffliche Veränderung der Cellulose — Übergang in Hydracellulose — auf das analytische Ergebnis einen nennenswerten Einfluß ausüben wird, so erscheint es uns doch gewagt, eine analytische Trennung von

¹⁾ Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich, Heft I, 16.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 2493 [1899].

Stoffen auszuarbeiten, deren chemisches Verhalten im einzelnen wohl noch nicht hinreichend geklärt ist, und diese Methode auf alle möglichen pflanzlichen Stoffe zu übertragen.

Um zunächst einen Einblick zu gewinnen, wie sich reine Cellulose gegenüber ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung verhält, ließen wir eine solche in der von König vorgeschriebenen Konzentration auf Filtrierpapier Nr. 589 der Firma Schleicher & Schüll einwirken. Daß wir mit reiner Cellulose operierten, suchten wir vorerst durch eine Elementaranalyse dieses Filtrierpapiers sicher zu stellen. Das bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknete Papier lieferte indessen recht unbefriedigende Ergebnisse, welche darauf zurückzuführen sind, daß das Filtrierpapier noch minimale Mengen einer Jod-Jodkalium blau färbenden Substanz enthält. Durch Dämpfen des Filtrierpapiers im Autoklaven (bei 3 Atm. 4 Stunden lang) und darauf folgendes gründliches Waschen mit siedendem Wasser gewannen wir eine Cellulose, welche bei der Verbrennung Werte lieferte, die mit den von der Theorie geforderten gut übereinstimmen.

Filtrierpapier Nr. 589 von Schleicher & Schüll, bei 105° getrocknet.

Angew. Menge	CO ₂	H ₂ O	C	H
0.2929 g:	0.4845 g	0.1637 g	45.11%	6.25%.
0.2408 »:	0.4089 »	0.1283 »	46.31 »	5.96 »
0.2858 »:	0.3864 »	0.1359 »	44.69 »	6.45 »

Filtrierpapier gedämpft, bei 105° getrocknet:

Angew. Menge	CO ₂	H ₂ O	C	H
0.2630 g:	0.4303 g	0.1493 g	44.62%	6.35%.
			Berechnet: 44.44%	6.17%.

Auf die so gewonnene reine Cellulose¹⁾ ließen wir nun nach J. König Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung wirken. Nach eintägigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde abfiltriert, mit heißem Wasser, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen, bei 105° getrocknet und zurückgewogen. Die dabei gewonnenen Resultate werden durch die folgende Tabelle veranschaulicht:

Angewandte Menge von bei 105° getrockneter Cellulose	Nach der Behandlung mit H ₂ O ₂ + NH ₃ zurückgehalten	Verlust an Cellulose in Prozenten
g	g	
1.9914	1.9358	2.79
1.9757	1.9104	3.29
0.4901	0.4708	3.94
0.4973	0.4753	4.40

¹⁾ Der Aschengehalt wurde übereinstimmend mit den Angaben der Fabrikanten zu rund 0.02% ermittelt.

Die Cellulose hatte bei der vorerwähnten Behandlung nicht nur einen Gewichtsverlust erlitten, sondern sie war auch in ihrer Beschaffenheit wesentlich verändert worden, indem sie in ein mikroskopisch feinfaseriges, hygroskopisches Produkt umgewandelt war. Mit der weiteren Prüfung dieser Verhältnisse sind wir beschäftigt und werden in der Folge darüber berichten.

Es drängte sich uns nun weiter die Vermutung auf, daß sich die nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen »Rohfasern« in ihrer Zusammensetzung in bezug auf ihren Lignin-, Reincellulose- und Cutingehalt — um die von König vorgeschlagenen Begriffe beizubehalten — wesentlich von einander unterscheiden. Unsere Annahme wurde in der Tat vollauf bestätigt; die aus dem gleichen Kakao, den wir wie oben beschrieben verwendet hatten, dargestellten Rohfasern zeigten folgende Zusammensetzung:

Angabe des Verfahrens, nach welchem die Rohfaser gewonnen wurde	In der wasser- und aschefreien Substanz				Gehalt der Rohfaser an			
	Rohfaser	Einzelbestandteile der Rohfaser			Rein-cellulose	Lignin	Cutin	
		Rein-cellulose	Lignin	Cutin				
°/o	°/o	°/o	°/o	°/o	°/o	°/o		
Weender-Verfahren	8.03	7.83	3.85	3.87	0.114	49.17	49.38	1.45
	7.52		3.69	4.03	0.111	47.13	51.45	1.42
	7.95							
Methode von König	12.01	12.56	4.08	8.33	0.236	32.48	65.64	1.88
	13.21		4.22	8.17	0.171	33.60	65.06	1.36
Methode von König, von Matthes und Müller abgeändert	6.77	7.34	4.16	2.93	0.251	56.68	39.90	3.42
	7.45		4.10	3.05	0.192	55.86	41.52	2.62
	7.81							
	7.34							
Methode von Ludwig	6.38	6.21	4.17	1.82	0.216	67.15	28.37	3.48
	6.04		4.63	1.30	0.277	74.56	20.98	4.46

Das wichtigste Ergebnis ist wohl, daß in der Rohfaser, welche nach Matthes und Müller mit verdünntem Alkohol behandelt wurde, der Gehalt an in Kupferoxydammoniak Löslichem — Cellulose — auf ca. 55 % ansteigt, während Fincke nach dem Verfahren von J. König in einer Kakao-Rohfaser nur 37 % Reincellulose gefunden hat. Weiter zwingen die von uns erhaltenen Werte zu der Einsicht, daß es unzulässig ist, den durch ammoniakalische Wasserstoffsuperoxyd-lösung oxydierbaren Anteil der Rohfaser schlechthin als »Lignin«

bezw. »Lignine« zu bezeichnen, da zweifellos die Extraktivstoffe und Stickstoffsubstanzen, von denen die Rohfaser nur schwer zu befreien ist, dem Oxydationsprozeß mit anheimfallen.

Wie leicht man es überdies in der Hand hat, das Verhältnis von Lignin zu Reincellulose in der Rohfaser durch Veränderung der Reagenzien und deren Konzentration zu verschieben, geht aus den Ergebnissen hervor, die wir bei der gleichen Sorte Kakao nach der von Ludwig¹⁾ vorgeschlagenen Methode erhielten. [Die betreffenden Zahlen sind am Ende der Tabelle auf S. 4198 aufgeführt.]

Während das Verhältnis von Lignin zu Reincellulose in der nach dem Weender-Verfahren isolierten Rohfaser 1:0.95 ist, liefert das Verfahren von König diese Stoffe im Verhältnis von 1:0.5 — Fincke fand das Verhältnis 1:0.6 —, und durch Auskochen der Rohfaser mit verdünntem Alkohol nach den Angaben von Matthes und Müller wird das Verhältnis auf 1:1.37 verschoben. In der nach Ludwig hergestellten Rohfaser befinden sich Lignin und Reincellulose sogar im Verhältnis von 1:2.87.

Da wir es, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, bei den verschiedenen Rohfasern mit verschieden zusammengesetzten Gemischen zu tun haben, so ist es unbedingt erforderlich, daß bei Angabe von Rohfaser-Werten das Verfahren bezeichnet wird, nach welchem diese gewonnen wurden.

Eine Trennung von »Lignin« und Cellulose ist nach der Methode von J. König bei Kakao nicht zugänglich.

599. Otto Ruff und Hugo Graf: Über das Verhalten des Schwefels gegen Wasser und die Dampfdrucke des Schwefels von 78—210°.

[Aus dem Anorgan. u. Elektrochem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Danzig.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Das Verhalten des Schwefels gegen Wasser ist schon wiederholt untersucht worden, zuletzt von Cross und Higgin²⁾. Sie kamen zu dem Schluß, daß Schwefel das Wasser schon über 90° derart zu zersetzen vermöge, daß auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff³⁾ entstehen ($2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_8 =$

¹⁾ Ztschr. für Untersuchung der Nahr.- und Genußmittel 12, 153 [1906].

²⁾ Chem. Soc. 35, 249 [1879]; diese Berichte 16, 1195 [1883].

³⁾ Die Bildung dieses Gases in Gegenwart von Luft gibt sich leicht schon am Geruch zu erkennen.