

selben Zusammensetzung verschieden zu sein scheint<sup>1)</sup>, so ist sie wahrscheinlich die noch unbekannte Trimethylen-essigsäure von der Strukturformel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 13. J. König: Zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in derselben.

(Eingegangen am 17. Dezember 1907.)

In diesen Berichten beschäftigen sich Matthes und Streitberger<sup>2)</sup> in einer Abhandlung »Über die Zusammensetzung der Kakao-rohfaser« mit dem von mir zur Bestimmung der Rohfaser und zur Trennung von Cellulose, Lignin und Cutin in Nahrungs- und Futtermitteln vorgeschlagenen Verfahren<sup>3)</sup> und gelangen dabei zu einem abschließenden Schlußergebnis. In der Abhandlung heißt es u. a.:

»Gegen die Methode zur Bestimmung der Rohfaser nach König, welche er selbst wiederholt modifiziert hat, sind von Filsinger, Beck, Welmans, Matthes und Müller, sowie Kzrizan wohlbegründete Einwände erhoben und verschiedene Verbesserungen des Verfahrens vorgeschlagen worden. Es muß daher bedenklich erscheinen, auf dem König'schen Originalverfahren eine Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Rohfaser aufzubauen.«

Hierzu ist Folgendes zu bemerken:

1. Das Prinzip der von mir vorgeschlagenen Verfahren ist niemals von mir modifiziert worden; eigene und nebensächliche Abänderungen können aber auch einem Verfahren an sich nicht zum Vorwurf gereichen.

2. Filsinger<sup>4)</sup> hat das Weender-Verfahren, wie er sagt, aufgegeben und das meinige versucht; als einzige Änderung gibt er — und zwar bloß für Kakao-Rohfaser — an, daß er nicht durch einen Gooch'schen Tiegel mit Asbestlage, sondern durch ein Papierfilter filtriere, und viel mehr Alkohol und Äther zum Auswaschen anwende. Dann sagt er aber wörtlich:

»Hat die neue König'sche Methode erst die gebührende allgemeine Berücksichtigung gefunden, so werden vor allen Dingen die von verschiedenen Analytikern ermittelten Werte vergleichbar sein, was bis heute noch keineswegs der Fall ist.«

3. C. Beck<sup>5)</sup> macht zu dem Verfahren überhaupt keine Änderungsvorschläge, rühmt vielmehr an demselben, daß es eine Rohfaser

<sup>1)</sup> Siehe Marburg: Ein Beitrag zur Konstitution der Vinaconsäure. Ann. d. Chem. **294**, 133.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4195 [1907]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3564 [1906].

<sup>4)</sup> Ztschr. für öffentl. Chem. **6**, 223 [1900].

<sup>5)</sup> Ztschr. für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel **3**, 158 [1900].

liefere, die gegenüber anderen Verfahren am reinsten an Pentosanen sei, daß es für die Ausführung nur 3—4 Stunden in Anspruch nehme, während Hennebergs Verfahren 2—3 Tage erfordere, daß es aber für Kleie und Mehle höhere Werte liefere als das Hennebergsche Verfahren, obgleich letzteres die Cellulose weniger angreife, als das meinige. Diese Ansicht ist aber, wie ich bereits an derselben Stelle (S. 164) gezeigt habe, nicht richtig.

4. P. Welmans<sup>1)</sup> gibt als einzige Abänderung des Verfahrens eine besondere Filtrationsweise an, als welche man natürlich verschiedene wählen kann. Dann sagt er wörtlich:

»Nach den Untersuchungen von Professor König-Münster erhält man nach einem von ihm entdeckten Verfahren eine Cellulose, die nach seinen Angaben fast frei von Pentosanen ist, und das, wie ich mich selbst durch zahlreiche Versuche überzeugt habe, bei der gleichen Substanz sehr gut übereinstimmende Resultate ergibt. Die Bedenken, die C. Beck gegen das Verfahren äußert und die schon von König selbst direkt durch Hinweis auf seinen beabsichtigten Zweck, die Pentosane möglichst von den Hexosanen zu trennen, zerstreut wurden, sind mehr theoretischer Natur und können an dem Faktum nichts ändern, daß nunmehr eine Methode vorliegt, die auch in der Hand verschiedener Analytiker übereinstimmende Resultate erwarten läßt, was bekanntlich nach dem früheren Hennebergschen Verfahren nicht der Fall war. Voraussetzung ist dabei, daß genau nach der Angabe Königs verfahren und namentlich die vorgeschriebenen Temperaturen genau<sup>2)</sup> innegehalten werden, und daß bei Angabe der Methode gesagt wird, nach welchem der drei von König selbst ausgearbeiteten Verfahren gearbeitet wurde.«

<sup>1)</sup> Ztschr. für öffentl. Chem. 7, 491 [1901].

<sup>2)</sup> Mit Rücksicht auf diese ganz richtige Behauptung von Dr. Welmans will ich hier darauf hinweisen, daß zur Erzielung von übereinstimmenden Ergebnissen folgende Punkte besonders beachtet werden müssen: 1. Fettreiche Stoffe — wozu auch der Kakao gehört — müssen wie bei jedem anderen Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser vorher tunlichst entfettet werden; 2. das zu verwendende Glycerin muß ein spez. Gewicht von 1.23 haben und soll 20 g konzentrierte Schwefelsäure in 1 l enthalten; 3. man muß zunächst mit genügend siedend-heißem Wasser — meistens genügen 400 ccm —, dann weiter zuerst mit erwärmtem Spiritus (d. h. wasserhaltigem Alkohol von 90—95 %) und zuletzt mit einem erwärmten Gemisch von Alkohol und Äther so lange auswaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft; 4. für staubartig-feine Stoffe (wie Baumwollsaatmehl, Kot — und zu diesen Stoffen gehört auch sinngemäß der Kakao — empfiehlt es sich, wie ich in meiner Schrift »Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe« 1906, S. 250 deutlich hervorhebe, »die gekochte oder gedämpfte Flüssigkeit in großen Bechergläsern stärker zu verdünnen, absetzen zu lassen, die völlig klare Flüssigkeit einmal abzuhebern und dann den Bodensatz nach Verdünnen und Kochen zu filtrieren«. Sollte die Flüssigkeit, wie ich hinzufügen will,

5. Von Kzrizan konnte ich an der in der Abhandlung angeführten Stelle<sup>1)</sup> über eine Beurteilung meines Verfahrens nichts finden, und weil auch in anderen Jahrgängen (bis 1907, Bd. 13 einschl.) hierüber nichts zu finden war, fragte ich bei Hrn. Kzrizan persönlich an, wo er etwas über das von mir vorgeschlagene Verfahren veröffentlicht habe. Hr. Rich. Kzrizan antwortete mir unterm 11. Dezember d. J. hierauf wörtlich:

»Über das von Ihnen vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser habe ich weder Versuche angestellt noch veröffentlicht.«<sup>2)</sup>

nicht völlig klar sein, so läßt sie sich bei genügend starker Verdünnung nach dem Abhebern leicht filtrieren, bevor man den nochmals aufgekochten Bodensatz aufs Filter bringt.

Im übrigen ist es allgemein und sattsam bekannt, daß das, was wir in der Nahrungs- und Futtermittelanalyse als Rohfaser und Lignine (sogen. inkrustierende Substanzen) bezeichnen, ein Gemisch verschiedener Stoffe ist, deren Mischungsverhältnis je nach dem Aufschließungsverfahren verschieden ausfällt. Man kann daher bei einem Verfahren dieser Art nicht von zu hohen oder zu niedrigen Ergebnissen sprechen, sondern nur von nach einem bestimmten Aufschließungsverfahren erhaltenen Werten. Diese Werte werden dann, wenn das Verfahren wirklich einheitlich und richtig ausgeführt wird, unter sich vergleichbar und dadurch relativ richtig. Die Gründe, die mich zu den von mir vorgeschlagenen Verfahren veranlaßt haben, habe ich so häufig und genügend dargelegt, daß ich auf ihre nochmalige Aufführung verzichten kann.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Untersuchung der Nahr.- u. Genußm. 13, 108 [1907].

<sup>2)</sup> Hr. Rich. Kzrizan hat, wie er weiter mitteilt, nur Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Nickeltiegeln in der analytischen Chemie angestellt und dabei auch erwähnt, daß ich solche bedingungsweise statt der teureren Platintiegel zur Bestimmung der Rohfaser in Vorschlag gebracht habe. Er sagt, nicht an obiger Stelle, sondern in Ztschr. f. öffentl. Chem. 1907: »König empfiehlt in seinem bekannten Handbuch bei Bestimmung der Rohfaser an Stelle der teureren Gooch'schen Platintiegel Tiegel aus Reinnickel. Nach König sollen die Veränderungen, die ein Nickeltiegel in starker Oxydationsflamme erleidet, wie z. B. im Teclubrenner, nur unwesentlich sein, d. h. Gewichtsabnahmen, die nur beim erstmaligen Glühen 5.5—25.5 mg für den Tiegel betragen, dann geringer werden und beim dritten Male schon durchweg gleich Null sind. König hebt ausdrücklich hervor, daß man Reinnickeltiegel unbeschadet der Genauigkeit nur dann anwenden kann, wenn man einen stets gut ziehenden Teclubrenner zur Verfügung hat.«

Hieraus geht wohl zur Genüge hervor, daß ich die Reinnickeltiegel nur als Notbehelf und unter einer ganz bestimmten Bedingung mit allem Vorbehalt nebenbei für diesen Zweck in Vorschlag gebracht habe. Übrigens spielen Gewichtszunahmen eines Nickeltiegels von 4.2 mg, wie sie Kzrizan bei 30-minütigem Glühen im Mittel gefunden hat, gegenüber den sonstigen, viel größeren Fehlerquellen bei der Bestimmung der Rohfaser kaum eine Rolle.

Sapienti sat. Bei solcher Ausnutzungsweise der Literatur erübrigt es sich, auf die weiteren Ausführungen und Angaben in der obigen Abhandlung, aus denen der wirklich unterrichtete Fachmann eher das Gegenteil von dem, was die Verfasser dieser Abhandlung schließen, folgern muß und wird, hier noch näher einzugehen.

Münster i. W., den 15. Dezember 1907.

#### 14. W. Marckwald und B. Keetman: Notiz über das Ionium.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1907.)

Seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, das Verhältnis, in welchem Radium und Aktinium in den Uranerzen enthalten sind, zu ermitteln, stießen wir auf einen bis dahin unbekanntem radioaktiven Bestandteil dieser Erze, der offenbar mit dem kürzlich von B. B. Boltwood<sup>1)</sup> und von O. Hahn<sup>2)</sup> aufgefundenen, dem Thorium nahestehenden Stoffe identisch ist. Boltwood hat für diesen Stoff den Namen »Ionium« vorgeschlagen.

Wenn man Uranerze — wir verwandten Joachimsthaler Pechblende, kristallisierte Pechblende aus Deutsch-Ostafrika und Antunit — in Salpetersäure löst, die Nitrats in Sulfate verwandelt und von den unlöslichen Sulfaten (Blei, Barium, Radium) abfiltriert, so wird aus der Lösung durch Fluorwasserstoffsäure ein sehr stark aktiver Niederschlag gefällt. Er besteht hauptsächlich aus den Fluoriden der Cer- und Yttererden und des Thoriums. Wenn man diese Fluoride durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wieder in Lösung bringt und nun zur stark sauren Lösung Oxalsäure fügt, so scheidet sich mit dem Thoriumoxalat fast die gesamte Aktivität ab. Boltwood hat denselben Stoff zugleich mit dem Thorium durch Thiosulfat gefällt.

Boltwood fand, daß die  $\alpha$ -Strahlung seines Ioniums viel leichter absorbierbar ist, als die des Poloniums. Diese charakteristische Eigenschaft zeigte auch unser Niederschlag. Seine  $\alpha$ -Strahlung wird durch ein Aluminiumblättchen von ca. 0.007 mm Dicke um mehr als  $\frac{2}{3}$  absorbiert, während diejenige des Poloniums nur um die Hälfte geschwächt wird.

Die ionisierende Wirkung der Substanz im Vergleich zu derjenigen des aus der gleichen Erzmengung abgeschiedenen Radiums fand Bolt-

<sup>1)</sup> Amer. Journ. Science [4] **24**, 370 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4415 [1907].