

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 21 (1930)
Heft: 5-6

Artikel: Rohfaserbestimmung auf mikrochemischem Wege
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983944>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 26.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Rohfaserbestimmung auf mikrochemischem Wege.

Von Dr. TH. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Nach den verschiedensten Verfahren durchgeführte Rohfaserbestimmungen zeichnen sich bekanntlich in der Regel alle durch äusserst langwierige Filtrationen aus, wodurch sehr viel Zeit verschwendet wird. Wenn sich die Filtrationen durch Verwendung von sehr wenig Material erleichtern lassen, so ist damit schon recht viel gewonnen. Dieser Punkt allein würde schon die Einführung einer Mikro-Rohfaserbestimmung rechtfertigen. Selbstverständlich ist sie nur da am Platz, wo das Ausgangsmaterial in genügend fein verteiltem Zustand vorliegt, wie bei Mehlen und andern Pulvern, wie z. B. Kakao und Schokolade. Bei gröbern Materialien würde die Schwierigkeit einer gleichmässigen Probeentnahme eine Mikrobestimmung unter Umständen illusorisch machen.

Bereits vor einigen Jahren machte ich einige Vorversuche, mein Verfahren der Bestimmung der ligninfreien Rohfaser¹⁾ ins Mikrochemische zu übertragen. Wegen anderweitiger Beanspruchung mussten jene Versuche indessen unvollendet zurückgestellt werden.

Die Absicht war, die Bestimmung durch Verbrennung mit Chromsäure durchzuführen²⁾, ähnlich, wie ich dies, mich an *J. Bangs* Mikrofettbestimmung in Blut anlehnend, auch für andere Stoffe vorgeschlagen habe, so u. a. für die Bestimmung der Stärke³⁾. Die Methode ist prinzipiell für sehr viele Fälle anwendbar. *C. Züch*⁴⁾ hat sie auf meine Veranlassung zur Identifizierung von Sorbitderivaten benützt und ist daran, sie für die Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen auszuarbeiten.

Kürzlich ist nun eine Rohfaserbestimmung von *K. Kürschner* und *A. Hanak*⁵⁾ beschrieben worden, welche der meinigen entschieden überlegen ist, so dass ich nicht zögere, diese Methode meiner Mikromethode zu Grunde, zu legen.

Meine alte Rohfaserbestimmung gründet sich auf die Beobachtung⁶⁾, dass das Lignin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure mit Leichtigkeit zu grösstenteils unlöslichen Körpern saurer Natur oxydiert wird, welche sich in verdünnter Lauge glatt auflösen. Ebenfalls das Kakaorot wird analog oxydiert; auch lösen sich Stärke, Eiweiss, kurz alle in Betracht fallenden Stoffe auf, ausser den Bestandteilen der Rohfaser.

¹⁾ Diese Mitt., **9**, 277, 1918.

²⁾ Vergl. *Th. v. Fellenberg*, Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation. Diese Mitt., **18**, 290, 1927.

³⁾ Diese Mitt., **19**, 51, 1928; **21**, 78, 1930.

⁴⁾ Diese Mitt., **21**, 123, 1930.

⁵⁾ *Z. U. N. G.*, **59**, 484, 1930.

⁶⁾ Diese Mitt., **8**, 9, 1917.

Wenn wir nach *J. König* die Rohfaser aus Cellulose, Lignin und Cutin bestehend annehmen, so enthält unsere Rohfaser nicht mehr die Gesamtheit der unter diesen Begriff fallenden Stoffe, da eben das Lignin wegoxydiert ist. Es sind im wesentlichen nur noch Cellulose und Cutin vorhanden. Daher nannte ich die nach meinem Verfahren erhaltene Faser die «ligninfreie Rohfaser», indem ich dadurch den Unterschied gegenüber der *König'schen* Rohfaser hervorheben und die durchweg niedrigeren Werte rechtfertigen wollte. Uebrigens liefern auch die anderen Oxydationsverfahren, wie das von *Schulze-Henneberg* und von *Zeisel-Stritar* eine ligninfreie Faser.

Mein Reagens habe ich auch zur Freilegung der Rohfaser zwecks deren mikroskopischer Untersuchung⁷⁾ empfohlen und bisher stets angewendet.

Das Lignin spielt übrigens bei den in der Lebensmittelchemie in Betracht fallenden Materialien quantitativ eine ziemlich geringe Rolle, so dass ich nicht darauf bestehe, dass die Bezeichnung «ligninfrei» jedesmal angewendet wird. Bekanntlich liefert eben jedes Verfahren der Rohfaserbestimmung seine eigenen Werte, und es kann sich in der Praxis nur darum handeln, sich auf ein zweckmässiges Verfahren zu einigen und zwar verdienen solche Verfahren den Vorzug, welche die Cellulose möglichst wenig angreifen, welche die entschieden nicht zur Rohfaser gehörenden Bestandteile restlos weglösen, welche gleichmässige Resultate liefern und welche schliesslich einfach auszuführen sind.

Kürschner und *Hanak* benützen gleich wie ich Salpetersäure zur Oxydation des Lignins. Sie bemerken aber ausdrücklich: «Wir möchten nicht, dass unser Verfahren etwa als «Verbesserung» des *v. Fellenberg'schen* angesehen werde, da wir (wie erwähnt) von ganz anderen Gesichtspunkten ausgingen, als wir eine von *Kürschner* bereits bei Hölzern mit Erfolg benutzte Methodik: Nitrierung der Lignine unter gleichzeitiger quantitativer Herauslösung der gebildeten Nitrokörper, sinngemäss abgeändert zur Bestimmung des Cellulosegehaltes herangezogen haben.»

Während ich die in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Nitrierungs- bzw. Oxydationsprodukte des Lignins samt der Rohfaser abfiltriere und durch Nachbehandlung mit Lauge herauslöse, wodurch eine zweite Filtration notwendig ist, verwenden die genannten Autoren eine Mischung von Salpetersäure mit Essigsäure bestimmter Konzentration. Dadurch gehen die Ligninderivate von vorneherein in Lösung; eine Laugenbehandlung erübrigt sich und man kommt mit einer Filtration aus. Es ist dies ein sehr wichtiger Punkt; denn die Laugenbehandlung bewirkt ein Aufquellen der Faser und erschwert dadurch die Filtration ganz erheblich⁸⁾.

7) Diese Mitt., 9, 136, 1918.

8) Wenn ich vor 12 Jahren die Filtration durch zwei gegeneinander tarierte und ineinander gesteckte Filter empfohlen hatte, so war das ein Notbehelf während des Krieges, weil damals kein brauchbarer Asbest aufzutreiben war. Selbstverständlich wurde sofort wieder Asbest als Filtermaterial benützt, sobald er erhältlich war.

Kürschner und *Hanak* geben für die Bestimmung in Kakao folgenden Arbeitsgang an:

«0,3 g nicht entfetteten Kakaos werden durch einen genügend weit-halsigen Trichter, unter Benützung eines Haarpinsels, in ein etwa 30 bis 35 cm³ fassendes Jenaer-Glaskölbchen⁹⁾ gebracht und der Trichter mit einem Gemisch von 15 cm³ 80%iger handelsüblicher Essigsäure und 1,5 cm³ Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) nachgespült. Das Kakaopulver wird in der Flüssigkeit durch vorsichtiges Schwenken des Kölbchens gleichmässig verteilt. Nun wird das Kölbchen mit dem eingeschliffenen Kühlrohr versehen und der Aufschluss 20—25 Minuten mit ganz kleiner Flamme in kräftigem Sieden erhalten. Hierauf wird heiss durch einen grossporigen Porzellan- oder Glasfiltertiegel abgesaugt; letzteren feuchtet man vor dem Filtrieren zweckmässig mit ein wenig Essigsäure an. Bei der darauffolgenden Waschung, die stets unter gutem Aufrühren des Rückstandes mit einem Glasstäbchen vor sich gehen soll, wird die nachstehende Reihenfolge der Waschflüssigkeiten eingehalten: 7—10 cm³ heisses Aufschlussreagens, heisses Wasser, einige Tropfen Alkohol zur Durchfeuchtung, 5—10 cm³ Aether, nochmals 1—2 cm³ heisses Aufschlussreagens und schliesslich heisses Wasser, das bis zum völligen Verschwinden des Essigsäuregeruches aufgegossen wird. Sämtliche Waschflüssigkeiten werden zweckmässig vorher in kleinen Anteilen von 1—2 cm³ (behufs Herauspülung der letzten Reste von Rohcellulose) in das Aufschlusskölbchen gebracht und darin erhitzt. Auch ist darauf zu achten, dass beim Waschen mit Aether die Tiegelwände sorgfältig gespült werden. Das Trocknen der Rohcellulose wird durch allmähliche Erhitzung auf 105 bis 108° vorgenommen. Um raschere Trocknung zu erreichen, kann man zum Schluss mit Aether-Alkohol nachwaschen.»

Da *Kürschner* und *Hanak* in ihren Tabellen «Ausbeute», «Asche» und «aschefreie Rohcellulose» anführen, darf man wohl annehmen, dass sie die Rohfaser zum Schluss verbrennen.

Bei Ausarbeitung meines Verfahrens hatte ich festgestellt, dass Cellulose durch 0,8-n HCl oder HNO₃ innerhalb der Versuchsbedingungen (10 Minuten langes Kochen mit viel Säure) so gut wie gar nicht, durch normale Säure erst spurenweise, angegriffen wird, worauf ich mich zur Verwendung von n-HNO₃ entschloss. *Kürschner* und *Hanak* verwenden, wie sich aus ihrer Vorschrift errechnen lässt, 0,935 n-HNO₃, welche gleichzeitig 73% Essigsäure enthält. Sie erhalten bei Kakao Werte, welche, wie bei der Aehnlichkeit der Reagentien zu erwarten ist, mit dem nach meinem Verfahren erzielten gut übereinstimmen, hingegen etwas niedriger sind. Ihre Rohfaser ist weisser und reiner als die meinige. Bei diesem Sachverhalt war es nicht notwendig, allzu viele Kontrollbestimmungen auszuführen.

⁹⁾ Im Notfall kann der Aufschluss sehr gut in einem bedeckten Bechergläschen geeigneter Form (schmal und hoch) oder in einem grösseren Probierröhrchen durchgeführt werden.

Meine Ausgangsmaterialien waren Weissmehl, Vollkornmehl und Kakao-pulver. Das Vollkornmehl bestand aus $\frac{2}{3}$ Weizen und $\frac{1}{3}$ Roggen und war in einer Schlagmühle hergestellt worden. Ich führte einige gravimetriche Bestimmungen nach *Kürschner* und *Hanak*, einige Bestimmungen nach meinem Verfahren und einige nach *König* aus, wobei ich aber nicht gravimetrisch, sondern titrimetrisch, also mikrochemisch vorging. Nach dem neuen Verfahren (*Kürschner* u. *Hanak* ins mikrochemische übertragen) wurde zum Teil mit Variation der Reagensmenge und der Kochdauer gearbeitet.

Als Rückflusskühler verwendete ich nicht ein Rohr, sondern meinen Birnenkühler¹⁰⁾. Die Erhitzung wurde in der Regel in grossen Reagensgläsern vorgenommen, bei grossen Mengen Ausgangsmaterial auch in kleinen Kjeldahlkölbchen.

Die Verbrennungsgleichung der Cellulose ist:



Somit entsprechen $24\,000\text{ cm}^3$ n-K₂Cr₂O₇ 162 g Cellulose oder 1 cm^3 $\frac{n}{10}$ -Bichromat entspricht 0,675 mg Cellulose. Auf Grund dieser Beziehung sind die Werte in der folgenden Tabelle berechnet.

Methode	Rohfaser in											
	Weissmehl				Vollkornmehl				Kakao			
	Ein- wage g	Rea- gens cm ³	Zeit Min.	Rohfaser %	Ein- wage g	Rea- gens cm ³	Zeit Min.	Rohfaser %	Ein- wage g	Rea- gens cm ³	Zeit Min.	Rohfaser %
1. Kürschner u. Hanak	10	40	20	0,127	0,6	15	20	2,30	0,3	15	20	4,64
					0,6	30	20	2,27	0,3	15	20	4,93
					0,6	30	20	2,33	0,3	15	20	4,80
2. v. Fellenberg, mikrochem. ausgeführt	0,5	—	—	0,150 (0,157)	—	—	—	—	0,1	—	—	4,91 (5,14)
3. König, mikro- chemisch ausgeführt	0,5	—	—	0,155 (0,162)	0,2	—	—	2,74 (2,85)	—	—	—	—
4. Neue Methode, mikrochemische Aus- führung der Methode Kürschner u. Hanak	0,5	15	15	0,118 (0,123)	0,2	15	10	2,20 (2,30)	0,1	10	15	3,77 (3,94)
	0,5	15	15	0,108 (0,113)	0,2	15	15	2,18 (2,28)	0,1	5	20	3,88 (4,05)
	0,5	15	20	0,100 (0,105)	0,2	15	20	2,05 (2,15)	0,1	15	20	3,81 (3,99)
					0,2	15	20	2,08 (2,17)	0,1	15	20	3,68 (3,84)
					0,2	15	20	2,12 (2,21)	0,1	15	20	3,69 (3,85)

Bei den Bestimmungen nach *v. Fellenberg* und nach *König* hielt ich mich bezüglich der Erhitzungsweise an die betreffenden Vorschriften. Die Reagensmenge wurde entsprechend der Materialmenge verringert.

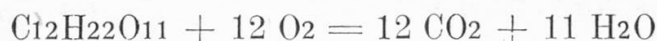
Die Werte der neuen Methode sind nur mit denjenigen nach *Kürschner* und *Hanak* direkt vergleichbar. Die Aenderungen der Reagensmenge und

¹⁰⁾ Diese Mitt. 15, 242, 1924.

der Kochdauer (innert 10—20 Minuten) üben keinen grossen Einfluss auf das Resultat aus. Immerhin sinken die Werte mit steigender Kochdauer ein wenig (siehe Weissmehl und Vollkornmehl). Mit steigender Reagensmenge scheint eine gewisse Verminderung einzutreten, wie aus den bei Kakao erhaltenen Zahlen hervorgeht.

Kürschner und *Hanak* schreiben für Kakao die 50-fache Reagensmenge vor (15 cm³ auf 0,3 g); demnach dürfte der Wert, den ich mit 5 cm³ Reagens auf 0,1 g Material erhalten habe, am besten vergleichbar sein. Er liegt etwas höher, als mit 10 und 15 cm³. Es genügen aber, wenigstens bei Mehl, schon bedeutend geringere Reagensmengen, um wenigstens der Grössenordnung nach richtige Werte zu erhalten. Bei Weissmehl mussten bei der Bestimmung nach *Kürschner* und *Hanak* 10 g verarbeitet werden, um eine genügende Menge Rohfaser für die gravimetrische Bestimmung zu erhalten. Auch hier die 50-fache Reagensmenge zu nehmen, also einen halben Liter, wäre unpraktisch gewesen. Ich begnügte mich mit der 4-fachen Menge, 40 cm³, und erhielt einen sehr gut vergleichbaren Wert.

Die Werte nach der neuen Methode liegen bei allen drei Materialien, ganz besonders aber bei Kakao, niedriger, als die nach *Kürschner* und *Hanak* erhaltenen. Es tragen jedenfalls verschiedene Ursachen zu dieser Differenz bei. Bei allen Methoden der Rohfaserbestimmung dürfte eine Umwandlung von Cellulose in Hydrocellulose erfolgen. Demnach müssten wir die Verbrennungsgleichung



annehmen. Danach würde 1 cm³ $\frac{n}{10}$ K₂Cr₂O₇ 0,704 mg Hydrocellulose entsprechen. Mit diesem Faktor sind die eingeklammerten Werte berechnet worden. Sie stimmen bei Weissmehl und Vollkornmehl recht gut mit den gravimetrischen überein, bei Kakao hingegen finden wir auch bei dieser Berechnungsart mikrochemisch ganz bedeutend niedrigere Werte. Hier muss die sog. Rohfaser eine von der Cellulose stark abweichende Zusammensetzung haben. Es soll demnächst versucht werden, diese Frage abzuklären.

Dass der Rohfaserbestimmung zur Beurteilung von Kakao und Schokolade keine ausschlaggebende Bedeutung zukommt, ist ja wohl bekannt; daran wird auch weder die Methode von *Kürschner* und *Hanak*, noch meine Mikromethode viel ändern. Vor einigen Jahren wurden uns von einer Schokoladefabrik 3 Kakaomuster zugestellt, von denen zwei mit erheblichem Schalenzusatz hergestellt worden waren. Die Schalen waren aber so fein wie nur möglich gemahlen worden. Unsere Mikromethode ergab bei Verwendung von 5 cm³ Reagens bei den 3 Proben folgende Rohfasergehalte:

Bezeichnung	Rohfaser	
	im Kakao	in der fettfreien Kakaomasse
Normaler Kakao, weniger als 0,5 % Schalen	3,36 %	4,00 %
Kakao mit 5 % Schalenzusatz	3,40 %	4,07 %
Kakao » 10 % »	3,79 %	4,54 %

Die Zahlen zeigen, dass es tatsächlich gelingt, die Schalen so fein zu mahlen, dass ihre Zellfaserbestandteile bei der Rohfaserbestimmung in Lösung gehen. Auch die mikroskopische Betrachtung lässt kaum Schalenelemente erkennen.

Beschreibung der Methode. Die Menge des Ausgangsmaterials richtet sich einigermassen nach ihrem Rohfasergehalt. Es sollen ca. 0,5—5 mg Rohfaser zur Bestimmung gelangen. Bei sehr rohfasernarmen Materialien, wie Weissmehl wägt man 0,5 g, bei Vollkornmehl oder Schokolade 0,2 g und bei Kakao 0,1 g in ein geräumiges Reagensglas ab.

Man versetzt das Pulver zunächst mit wenigen Tropfen Salpetersäure-Essigsäure-Reagens, hergestellt durch Mischen von 80 Volumteilen Eisessig, 20 Teilen Wasser und 10 Teilen Salpetersäure (Spez. Gew. 1,4) und schüttelt kräftig, so dass das Pulver gut benetzt wird. Dann fügt man weiter Reagens hinzu, im ganzen 10 cm³ nebst einigen Bimssteingranula, kocht vorsichtig auf, spannt das Reagensglas ein, setzt einen Birnenkühler nach *v. Fellenberg* (l. c.) auf und erhält die Flüssigkeit mit Hilfe eines Mikrobrenners in leichtem Sieden. Bereits nach einigen Minuten hat sich die Flüssigkeit bis auf die herumschwimmende Rohfaser geklärt. Man erhitzt im ganzen 20 Minuten lang und filtriert nun durch eine mit ausgeglühtem, in Wasser suspendiertem Asbest bedeckte kleine Porzellanfiltrierplatte von ungefähr 1 cm Durchmesser, die man sich aus einer grössern möglichst dünnen Platte herausbricht und mit Carborundum zurechtschleift. Man kann auch ein durchlochtetes Platinblech als Filterplatte verwenden. Die Flüssigkeit wird filtriert und mit einigen cm³ heissem Reagens und dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Man wäscht nun mit etwas Alkohol und darauf mehrmals gründlich mit Aether, um das Fett zu entfernen. Nun wird wieder mit einigen cm³ heissem Reagens und zum Schluss gründlich mit heissem Wasser gewaschen, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Das Filter wird nun in ein Reagensglas gebracht und mit Chromsäure verbrannt, wie es beispielsweise bei der Stärkebestimmung in Kindermehl¹¹⁾ beschrieben ist. Es wird derselbe Faktor angewendet, wie bei Stärke, $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,675 \text{ mg Cellulose}$.

Das Reagens von *Kürschner* u. *Hanak* eignet sich auch vorzüglich zur Freilegung der Rohfaser zur mikroskopischen Untersuchung. Fettreiche Materialien werden zuvor mit Aether entfettet. Nun kocht man das Pulver mit einigen cm³ Reagens einige Minuten, bis nur noch helle Partikelchen herumschwimmen, zentrifugiert, giesst die Flüssigkeit ab und untersucht den Bodensatz.

Zusammenfassung. Es wird ein mikrochemisches Verfahren der Rohfaserbestimmung unter Verwendung des Reagens von *Kürschner* und *Hanak* (Mischung von Salpetersäure und Essigsäure) beschrieben, bei welchem die Rohfaser mit Chromsäure verbrannt wird.

Das genannte Reagens eignet sich ebenfalls vorzüglich bei der mikroskopischen Untersuchung der Faserelemente von Lebensmitteln.

¹¹⁾ Diese Mitt., 19, 53, 1928.