

Sie ist frei in den Früchten der Citrone (*Citrus medica*) und Orange (*C. aurantium*), mit Aepfelsäure gemischt in den Johannis- und Stachelbeeren, als citronensaures Kalium oder Calcium im Milchsaft von *Lactuca sativa*, Gartenlattich, Kopfsalat etc. enthalten. In geringer Menge kommt dieselbe auch als normaler Bestandtheil in der Kuhmilch vor.

Behufs Darstellung scheidet man sie aus Citronensaft durch Calciumcarbonat als unlösliches citronensaures Calcium ab und zerlegt letzteres mit verdünnter Schwefelsäure. Oder man lässt Glukose-Lösungen durch *Citromyces Pfefferianus* und glaber vergähren, welche Pilze aus Zucker Citronensäure zu erzeugen vermögen.

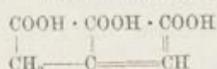
Synthetisch kann sie aus Dichloraceton $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure, durch Ueberführung der gebildeten Dichloracetonsäure $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ mittelst Cyankalium in das Dicyanid und durch Verseifen des letzteren mit Salzsäure dargestellt werden. Die Citronensäure bildet verwitternde Krystalle, die wasserfrei bei 153° schmelzen, ist stechend sauer, löslich in 4 Thln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

Zur Erkennung der Citronensäure benutzt man das Calciumsalz, welches bei mässiger Koncentration in kaltem Wasser löslich, in heissem dagegen unlöslich ist. Es entsteht nämlich auf Zusatz von soviel Kalkwasser zu einer Lösung von Citronensäure oder ihrer Salze, dass dieselbe alkalisch reagirt, in der Kälte keine Trübung, während beim Kochen ein Niederschlag von Calciumcitrat entsteht, welches sich beim Erkalten oft vollständig wieder auflöst.

Chlorcalcium giebt mit Citronensäure keine Fällung. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich nur in concentrirten Flüssigkeiten Calciumcitrat aus, während in verdünnteren Lösungen erst beim Kochen eine Trübung bezw. ein Niederschlag erfolgt.

Mit Kali bildet die Citronensäure keine unlösliche Verbindung — ein sicheres Unterscheidungsmerkmal von Weinsäure.

Durch Erhitzen auf 175° geht die Citronensäure in Akonitsäure



über. Diese Säure findet man ebenfalls in verschiedenen Pflanzen wie im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), in *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe.

In Vorstehendem habe ich eine gedrängte Uebersicht über die hauptsächlichsten Stoffe gegeben, welche wir bei der üblichen Analyse bis jetzt unter dem Namen „stickstofffreie Extraktstoffe“ zusammenfassen. Sie sind nicht nur sehr verschiedenartiger Natur, sondern zum grossen Theil uns kaum dem Namen nach bekannt. Man sieht daraus, wie weit unsere heutige Nahrungsmittel-Analyse noch davon entfernt ist, die einzelnen Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel zu einem befriedigenden und klaren Ausdruck zu bringen.

Cellulose und sog. Holz- oder Rohfaser.

Unter dieser Bezeichnung fasst man eine vierte Gruppe von organischen Stoffen in den Pflanzen zusammen, welche unlöslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln sind, daher nicht zu den stickstofffreien Extraktstoffen gerechnet werden, deren Hauptbestandtheil aber, die „Cellulose“ ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), als Anhydrid der d-Glukose zur Stärke-Gruppe gehört oder doch dieser nahe steht.

Diese Stoffe werden auch wohl unter dem Namen „Zellstoffe“ zusammengefasst und verdienen diesen Namen insofern mit Recht, als die Wandungen der Zellen aller höheren und der meisten niederen Pflanzen aus denselben gebildet werden. In ganz jungen, zarten Organen bestehen die Zellwandungen aus fast reiner, nur mit wenig unorganischen und organischen Beimengungen durchdrungener Cellulose, welche ohne Zweifel aus den im Protoplasma vorhandenen, aus der Kohlensäure der Luft durch Assimilation gebildeten Kohlenhydraten ihre Entstehung nimmt; die Cellulose kann auch in solche Kohlenhydrate zurückverwandelt werden.

Mit dem längeren Wachstum der Pflanzen bilden sich Verdickungsschichten, indem die Zellsubstanz kohlenstoffreicher und sauerstoffärmer wird; es bildet sich die inkrustirende Substanz, Lignin (mit 55–62% Kohlenstoff), welches in älteren, harten Organen, im Holz, in holz- oder hornartigen Stoffen (Dattelkerne, Steinnuss etc.) überwiegt. Cross und Bevan¹⁾ geben dem Lignin bezw. Lignon die Formel $C_{19}H_{22}O_{10}$, welche 55,5% Kohlenstoff erfordert. Es wird von Agentien leichter angegriffen als die Cellulose, z. B. durch Chlor, schwefelige Säure, Wasserstoffsuperoxyd, mittelst deren man die Cellulose von den ligninartigen Beimengungen befreien und reine Cellulose gewinnen kann. Unter weiterem Verlust von Sauerstoff geht die Zellsubstanz in Mitscherlich's Suberin mit 62–67% Kohlenstoff und Fremy's Cutin der Korksubstanz mit 73,7% Kohlenstoff über. Auch nimmt man an, dass die Cellulose durch Umsetzung in Gummi, Harz, Wachs (Korkwachs), Fette und ätherische Oele zurück- bezw. umgewandelt wird.

Die Zellmembran enthält aber ausser dem Lignin oder der sog. inkrustirenden Substanz und dem Anhydrid der d-Glukose, dem Glukosan noch Anhydride anderer Hexosen, so das Galaktan und Mannan; denn beim Behandeln von manchen Zellstoffen sowohl in den Kotyledonen wie Samen erhält man als Zucker Galaktose, bei anderen, wie Steinnuss, Mannose (oder Seminose). Zu den Hexosanen gesellen sich aber weiter die Anhydride der Pentosen, die Pentosane ($C_5H_8O_4$), deren Menge z. B. im Stroh bis zu 25% beträgt.

Wahrscheinlich haben sich die Pentosane durch Oxydation aus den Hexosanen gebildet. Denn wenn man die Cellulosen von der Formel $C_6H_{10}O_5$ oder die wahren Zuckerarten mit Chromsäure oxydirt und dann mit Salzsäure von 1,06 spec. Gewicht destillirt, erhält man Furfurol. Nach Cross und Bevan²⁾ ist die Furfurol-liefernde Substanz in der Zellmembran als Pentosemonoformal $C_5H_8O_3 \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} CH_2$ aufzufassen, woraus ihre Beziehung zu den Hexosanen hervorgehen würde.

Die vorstehenden, durch verdünnte Säuren in Zucker überführbaren Anhydride lösen sich nicht in Kupferoxyd-Ammoniak, färben sich auch mit Chlorzinkjod-Lösung nicht blau; sie werden daher zu den Saccharo-Colloiden gerechnet und von E. Schulze „Hemi-Cellulose“ oder „Paragalaktane“ genannt.

Als Zellbestandtheile sind ferner noch schleimgebende Stoffe zu nennen, die mit Wasser aufquellen und mit verdünnter Schwefelsäure etwas Cellulose und Glukose liefern. Auch das durch 5%-ige Natronlauge aus Holz ausziehbare Holzgummi, welches durch Hydrolysirung Xylose liefert, ist von der eigentlichen Cellu-

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1893, 26, 2520.

²⁾ Ebendort 1896, 29, 1457.

lose verschieden. Die genannten Stoffe sind aber mit der letzteren in den Pflanzen aufs innigste verwachsen bzw. durchdrungen; denn der nach Behandeln der Pflanzenstoffe mit Wasser, Diastaselösung und verdünnter, kalter Kalilauge verbleibende Rückstand nimmt erst die Eigenschaften der wahren Cellulose an, wenn durch Erhitzen mit verdünnten Säuren die paragalaktanartigen etc. Stoffe entfernt sind.

Unter „wahrer Cellulose“ sind die Anhydride der Hexosane (vorwiegend oder nur d-Glukosan) zu verstehen, die erst mit stärkeren Säuren Hexosen (vorwiegend oder nur d-Glukose) liefern und die nachfolgenden Eigenschaften besitzen:

1. Die reine Cellulose von 1,25—1,45 spec. Gewicht ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Diastaselösung, kalter verdünnter Kalilauge und in verdünnten Säuren. Durch Kupferoxydammoniak¹⁾ wird reine Cellulose (Baumwolle, Papier) gelöst, die Fasern verlieren ihre Struktur und nehmen eine schleimige Beschaffenheit an. Aus dieser Lösung wird die Cellulose durch Säuren unverändert in Form eines gallertartigen Niederschlages gefällt; der Niederschlag bildet nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Die aus den Pflanzen gewonnene Cellulose ist aber in diesem Reagens meistens nicht oder nur theilweise löslich.

2. Jod für sich allein färbt Cellulose nur braun oder gelb; unter gleichzeitigem Zusatz von sog. assistirenden Verbindungen wie:

Jodwasserstoff, Jodkalium, Jodzink, Schwefelsäure und Phosphorsäure

wird sie durch Jod blau gefärbt. Am besten eignet sich hierzu Chlorzink-Jodlösung²⁾.

Diese Reaktion wird zum Nachweis der Cellulose in der Mikrochemie benutzt, indem die betreffende Pflanzensubstanz mit schwacher Jodlösung durchfeuchtet und reine konc. Schwefelsäure zugesetzt wird, wodurch Bläuung eintritt.

3. In konc. Säuren und Alkalilösungen ist die Cellulose löslich und erleidet Zersetzungen, indem sie theils in Dextrin und Zucker, theils in Humussäuren etc. zerfällt.

Bringt man zu 30 Gwthln. kalter mässig konc. Schwefelsäure 1 Gwthl. reine Cellulose (Baumwolle), so wird dieselbe aufgelöst, nimmt eine kleisterartige und nach 15 Minuten eine zuckersyrupähnliche Beschaffenheit an. Die so veränderte Cellulose wird Amyloid oder Hydrocellulose genannt.

Das Verhalten der Cellulose gegenüber Schwefelsäure wird benutzt zur Darstellung von Pergamentpapier. Man zieht ungeleimtes Papier schnell durch konc.

¹⁾ Dieses Reagens wird nach C. Neubauer in folgender Weise bereitet: Kupfervitriol wird bei Gegenwart von Salmiak mit Natronlauge gefällt; der Niederschlag wird zuerst durch Dekantiren, zuletzt auf dem Filter sorgfältig gereinigt und von dem gereinigten Kupferoxydhydrat so lange in überschüssiges 20%-iges Ammoniak eingetragen, als sich noch davon löst.

Ein neues Lösungsmittel für Cellulose ist nach Cross und Bevan eine Lösung von Zinkchlorid in der zweifachen Gewichtsmenge von Essigsäureanhydrid.

²⁾ Die Chlorzinkjodlösung wird nach Radkofer in folgender Weise bereitet: Eine Auflösung von Zink in Salzsäure wird bis zum Syrup von etwa 2,0 spec. Gewicht eingedampft, der Syrup bis zu 1,8 spec. Gewicht mit Wasser verdünnt, was durch Zusatz von 12 Thln. Wasser zu 100 Thln. Flüssigkeit erreicht wird. In 100 Thln. der letzteren (von 1,8 spec. Gewicht) löst man 6 Thle. Jodkalium und so viel Jod, als die Flüssigkeit aufzunehmen vermag.

Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser verdünnt war, wäscht mit Wasser so lange aus, bis alle Säure entfernt ist, und trocknet. Das durch die Einwirkung der Schwefelsäure gebildete Amyloid schlägt sich auf und zwischen den Papierfasern nieder, so dass letztere verkittet werden und das Papier grosse Festigkeit und Dichte erlangt.

4. Salpetersäure wirkt beim Kochen oxydirend, indem sich Oxycellulose $C_{18}H_{26}O_{16}$ bildet.

Die eigentliche Oxycellulose auch Collexin genannt, enthält nach B. Tollens¹⁾ 1 Atom Sauerstoff mehr als die Cellulose selbst. Die gebildeten Oxycellulosen sind aber ein Gemisch von 1—4 Cellulosegruppen $C_6H_{10}O_5$ mit dem Collexin $C_6H_{10}O_6$ und zwar in chemischer Verbindung. Mit Wasserstoffsuperoxyd liefert die Cellulose nach Bumcke und Wolffenstein²⁾ Hydracellulose von der Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$.

Rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von conc. Salpetersäure mit Schwefelsäure bilden aus Cellulose Pyroxylin oder Schiessbaumwolle, einen Salpetersäureester, welcher wohl fälschlich als Nitrocellulose bezeichnet wird. Je nach der Konzentration der Säure oder der längeren oder kürzeren Einwirkung derselben auf Baumwolle entstehen Di-, Tri-, Tetra- oder Hexanitrate.

Die explosibele unlösliche Schiessbaumwolle besteht ihrer Zusammensetzung nach vorwiegend aus Cellulosehexanitrat $C_{12}H_{14}(O \cdot NO_2)_6O_4$, das in Aether-Alkohol lösliche Pyroxylin, das Kollodium dagegen wesentlich aus dem Tetranitrat $C_{12}H_{16}(O \cdot NO_2)_4O_4$ und Pentanitrat $C_{12}H_{12}(O \cdot NO_2)_5O_5$. Durch Auflösen der Kollodiumwolle in Nitroglycerin oder durch Auflösen der Schiessbaumwolle in Essigäther erhält man die Sprenggelatine bzw. die Masse für das rauchlose Pulver.

Seit einiger Zeit dient auch die Cellulose zur Darstellung von Kunstseide, wozu eine Reihe von patentirten Verfahren in Gebrauch sind. Die Cellulose wird entweder nitrificirt und mit Schwefelammonium denitrificirt, oder in Kupferoxydammoniak gelöst und durch ein Bad von verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und verdünnter Karbolsäure in eine Masse umgewandelt, die einen festen Faden liefert, oder Cellulose wird durch Behandeln mit Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff in eine lösliche Masse (Viskoid) verwandelt; oder sie wird durch Lösen in Zinkchlorid erst in Hydrat umgewandelt und hieraus durch Magnesiumacetat und Acetylchlorid unter Anwendung von Nitrobenzol Cellulose-tetraacetat $C_{12}H_{16}(O \cdot COCH_3)_4O_4$ hergestellt, welches als Grundmasse für die Darstellung der Kunstseide dient.

Die Kunstseide ist gegenüber der Naturside bis jetzt noch wenig haltbar, weshalb sie sich noch nicht allein, sondern bei Anwendung von Naturside als Kette nur als Schuss verwenden lässt.

Die Cellulose gleicht auch dadurch den Kohlenhydraten, dass sie durch den *Bacillus amylobacter* bei Gegenwart einer Spur Stickstoffsubstanz zu Kohlensäure (CO_2) und Methan (CH_4) oder unter Umständen zu Wasserstoff vergäht. Da dieser *Bacillus* auch im Teichschlamm und in Sümpfen, ferner in Abortschlamm und im Darmkanal enthalten ist, so beruht hierauf die Sumpfgasbildung in Teichen und Sümpfen, sowie die Entstehung der Darmgase bei den Darmfäulnissvorgängen.

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose bzw. Holz- oder Rohfaser in den Pflanzen bedient man sich bis jetzt der Behandlung mit $1\frac{1}{4}\%$ -iger Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}\%$ -iger Kalilauge, sowie des Auswaschens mit Wasser, Alkohol und

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1899, 32, 2589.

²⁾ Ebendort 1899, 32, 2493.

Aether. Auf diese Weise erhält man aber weder einen annähernd richtigen Ausdruck für den wirklichen Gehalt der Pflanzen und Pflanzentheile an Zellmembranstoffen noch an Cellulose. Denn einerseits gehen durch die Behandlung mit verdünnten Säuren Theile der Cellulose oder nach E. Schulze die paragalaktanartigen Stoffe der Zellmembran mit in Lösung, andererseits werden die ligninähnlichen Stoffe durch darauf folgendes Behandeln mit Kalilauge angegriffen und gelöst. Die bis jetzt unter dem Namen „stickstofffreie Extraktstoffe“ aufgeführten, aus der Differenz berechneten Bestandtheile der Nahrungsmittel schliessen daher Cellulose und dieser nahe stehende Stoffe, sowie Holzsubstanz (oder Kutikularsubstanz oder wie man sie sonst nennen will) der Zellmembran mit ein.

Die rückständige Masse schliesst aber ausser dem Glukosan wahrscheinlich noch Galaktan und Mannan, jedenfalls aber Pentosane und Lignin, sowie Nukleïnverbindungen ein, so dass der Ausdruck für „Cellulose“ oder „Rohfaser“ in der Nahrungsmittelchemie bis jetzt nur ein durch Uebereinkommen üblicher ist. Ueber die Bestimmungsverfahren vergl. Bd. III.

Die Cellulose spielt indess in den menschlichen Nahrungsmitteln keine grosse Rolle, weil sie in denselben meistens nur in geringer Menge vorhanden ist. Bei den Pflanzenfressern macht sie aber $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der Nahrung aus. Die Cellulose wird aber von den Menschen ebenso wie von den Thieren verdaut; sie muss daher mit unter die „Nährstoffe“ gerechnet werden.

Die Salze oder Mineralstoffe der Nahrungsmittel.

Die mineralischen Bestandtheile (oder die sog. Asche) der pflanzlichen und thierischen Nahrungsmittel sind der Art nach dieselben; sie bestehen vorwiegend aus: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Kieselsäure, neben welchen sich mitunter geringe Mengen Thonerde, Mangan, Kupfer, in vereinzelt Fällen auch Jod, Brom, und wie neuerdings nachgewiesen wurde, ziemlich häufig Borsäure finden. Diese wurde zuerst in *Fucus vesiculosus* und *Hoostera marina*, dann in der Weinrasche und in den Weintrauben und von Ed. Hotter¹⁾ allgemein in den Obst- und Beerenfrüchten nachgewiesen.

Letztere selteneren Bestandtheile der Pflanzenaschen müssen selbstverständlich auch in den thierischen Aschen vorkommen, wenn die Pflanzen den Thieren zur Nahrung dienen und dieselben nicht im Koth und Harn mit ausgeschieden werden.

Sonst unterscheiden sich die Pflanzenaschen von den thierischen durch einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Kieselsäure, durch einen geringeren Gehalt an Chlor und vorzugsweise dadurch, dass sie durchweg auf dieselbe Menge Natron viel mehr Kali enthalten. Da die Kaliumsalze nach G. Bunge bei ihrem Weg durch den Körper die Natriumsalze in erheblicher Menge mit ausführen, so macht sich bei vorzugsweise pflanzlicher Nahrung ein erhöhtes Bedürfniss nach Kochsalz geltend, um den Körper auf seinem Natriumsalzbestande zu erhalten.

Während der Gehalt der thierischen Organe und Flüssigkeiten an Salzen — mit Ausnahme von Blut — nur geringen Schwankungen unterworfen ist, ist derselbe in den

¹⁾ Landw. Versuchsst. 1890, 37, 437.