

die Gegenwart des Alkohols sehr merklich das Resultat der polarimetrischen Beobachtungen beeinflussen würde, während dies im zweiten Falle nicht eintreten würde.

Auch auf dem „Congresso dei Direttori delle Stazioni agrarie italiane . . .“, welcher im Mai dieses Jahres zu Rom abgehalten wurde, ist vorgeschrieben worden (Staz. ital. 1889, 16 S. 656), den Alkohol vor Anstellung der polarimetrischen Untersuchungen zu vertreiben.

Zu meinen Versuchen über den Einfluss des Alkohols auf die Resultate der polarimetrischen Beobachtungen bei Weinen verfuhr ich im Allgemeinen nach der von mir für rein wässrige Lösungen von Invertzucker befolgten Methode (S. 480 d. Z.), nur dass man, bevor die Invertzuckerlösung auf den gewünschten Verdünnungsgrad gebracht wurde, derselben verschiedene Mengen Alkohol zusetzte. Die ganze Untersuchung leitete ich derart, dass den Gehalten an Alkohol und reducirendem Zucker Rechnung getragen wurde, welche sich häufig in Süssweinen vorfinden.

Die Tabellen I und II enthalten die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Die dort angegebenen Drehungen der Flüssigkeiten verstehen sich in Theilstrichen der Scale des Saccharimeters Soleil-Ventzke (Rohr von 0,2 m Länge). Auch bei diesen Versuchen wurde jedesmal der gewünschte Verdünnungsgrad durch die Titirungen Fehling-Soxhlet bestätigt, deren Resultate auf Invertzucker ausgerechnet wurden.

Ich bemerke ferner noch, dass die beiden Versuchsreihen sich auf zwei Lösungen von Invertzucker beziehen, welche von zwei verschiedenen Darstellungen herstammten.

Die in den Tabellen I und II verzeichneten Ergebnisse bestätigen, dass es nöthig ist, den Alkohol aus den Weinen zu verjagen, welche gleichzeitig sehr reich an linksdrehendem Zucker und an Alkohol sind, bevor man die polarimetrischen Beobachtungen anstellt.

Da überdies das Vertreiben des Alkohols aus den zu analysirenden Weinen eine sehr einfache Sache ist, wenn man in der von mir (L'Orosi 1888 S. 332, 340 und S. 478 d. Z.) beschriebenen Weise verfährt, so scheint es mir das Rathsamste, den Alkohol aus allen süßen Weinen ohne Unterschied zu verjagen, bevor man zur optischen Untersuchung schreitet, namentlich dann, wenn man auf Grund der beobachteten Drehung die Natur des in einem Weine vorhandenen reducirenden Zuckers festzustellen beabsichtigt.

[Fortsetzung folgt.]

Über die Einwirkung von Luft und Wärme auf den Gerbstoff der Weidenrinde.

Von

Dr. W. Sonne und Fr. Kutscher.

(Mittheilung a. d. Grossherzogl. Hess. chemischen Prüfungs- und Auskunftsstation für die Gewerbe in Darmstadt.)

Seit Neubauer (Z. anal. 10 S. 28) den Einfluss der atmosphärischen Luft auf den Eichenrindengerbstoff nachwies, wird wohl allgemein angenommen, dass bei der Zersetzung, welcher Gerbstofflösungen beim Eindampfen unterliegen, der Luft die Hauptrolle zukommt. Dieser Meinung ist besonders E. Johansen (Arch. Pharm. 209 S. 210), welcher die Veränderungen, welche er bei der Herstellung seiner Gerbstoffextracte bemerkte, vorwiegend der Einwirkung der Luft zuschreibt. Johansen führt auch einige Versuche an, welche er vornahm, um die Grösse dieser Zersetzung annähernd zu ermitteln. So fällte er Eichenrindenauszug mit einer bestimmten Menge Bleiacetatlösung, zersetzte den Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff, brachte die vom Schwefelblei getrennte Gerbstofflösung wieder auf das ursprüngliche Volum und beobachtete dann, dass zur nochmaligen Ausfällung des Gerbstoffes nunmehr erheblich weniger Bleiacetatlösung, wie bei der ersten Fällung, nothwendig war. Indessen wirken hier, wie auch Johansen hervorhebt, doch zu viele zersetzende Factoren, wie die Löslichkeit des Bleisalzes in Wasser, die Veränderung des gerbsauren Bleies durch die Luft, die Wärme, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs (vgl. S. 513) und die Abscheidung des Zuckers bei der Bleifällung zusammen, so dass ein sicherer Schluss auf die Ursache der eingetretenen Zersetzung des Gerbstoffes nicht wohl möglich ist. Auch ist die angewandte Methode keineswegs genau. Das weiterhin von Johansen benutzte Verfahren der Gerbstoffbestimmung mit Leim unter Zusatz von Chlorammonium nach Schulze (Dingl. 182 S. 155) und Salzer (Z. anal. 7 S. 70) gestattete ihm nur im Allgemeinen eine Abnahme des Gerbstoffgehaltes von Eichenrindenauszügen nach dem Eindampfen und Wiederauffüllen derselben nachzuweisen. Um daher die Zersetzung des Gerbstoffes durch die Luft möglichst zu beschränken, concentrirte Johansen seine Rindenauszüge, soweit möglich, im luftverdünnten Raume.

Schon seit längerer Zeit mit Versuchen zur zweckmässigen Herstellung von Gerbstoffextracten beschäftigt, haben wir zur Ermittlung des Einflusses von Luft und Wärme auf den Gerbstoff der Weidenrinde zahlreiche Versuche unter verschiedenen Verhältnissen angestellt. Wir gingen dabei von dem Weidenrindengerbstoff aus, weil derselbe einer ausgedehnten technischen Verwendung fähig erscheint und noch sehr wenig untersucht ist. Denn obgleich durch die angeführte Arbeit von Johansen die Identität des Gerbstoffs der Weidenrinde mit dem der Eichenrinde wahrscheinlich gemacht wird, so fehlt doch noch der sichere Beweis hierfür. Auch ist selbst in der 2. Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie nichts über den Weidenrindengerbstoff angegeben. Bei dem grossen Volum der Weidenrinde und ihrem geringen Gerbstoffgehalte, durchschnittlich 3 bis 4 Proc., wird dieselbe wohl nur dann allgemeine Verwendung finden können, wenn der Gerbstoff derselben in Form eines hochprocentigen Extractes in den Handel gebracht wird. Die zu unseren Versuchen benutzte Weidenrinde (von *Salix caspica*) stammte aus der Gegend von Alsfeld (Oberhessen); dieselbe wurde, um ein vollständiges und rasches Ausziehen des Gerbstoffs zu ermöglichen, auf einer Hackmaschine möglichst fein zerschnitten. Zur Bestimmung des Gerbstoffs bedienten wir uns der Löwenthal'schen Methode und bestimmten bei jedem Versuche sowohl den Gesamtverbrauch des geeignet verdünnten Gerbstoffauszuges an übermangansaurem Kalium, wie auch die Menge übermangansaures Kalium, welche die nach Entfernung des Gerbstoffs noch vorhandenen nicht gerbenden Stoffe zur Oxydation bedurften. Die Ausfällung des Gerbstoffs geschah nach dem von Procter angegebenen Verfahren durch Gelatine-lösung und Kaolin in schwefelsaurer, kochsalzhaltiger Lösung, unter Benutzung der von F. Nötzli (Dingl. 259 S. 279) neuerdings empfohlenen Vorschrift. Die mit Eisen unter Zugrundelegung des Neubauer'schen Verhältnisses: 63 Oxalsäure = 56 Eisen = 41,57 g Tannin eingestellte Kaliumpermanganatlösung liessen wir bei der grossen Mehrzahl der Versuche nach der Tröpfelmethode, zuletzt bei einigen Versuchen nach der Schröder'schen Cubikcentimetermethode zufließen, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass bei unserer Art der Ausführung die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen untereinander vergleichbare Werthe lieferten. Selbstverständlich wurde jede Titration so oft wiederholt, bis völlig

übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, und meistens das Mittel aus 3 bis 4 übereinstimmenden Titrationen genommen. Es gelang auf diese Weise, die Grösse der Zersetzung in jedem einzelnen Falle mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Auf die bei diesen Zersetzungen des Gerbstoffs entstehenden Stoffe näher einzugehen, lag ausserhalb des Bereiches unserer Aufgabe.

Die zu den Versuchen verwandte Weidenrinde enthielt im lufttrockenen Zustande 4,21 Proc. Gerbstoff.

Zur Herstellung von Gerbstoffextract durch Eindampfen der Auszüge unter gewöhnlichem Luftdruck wurden 1500 g feingeschnittene Weidenrinde zweimal mit Wasser je 2 Stunden lang ausgekocht, jeder Auszug für sich erst durch Filtrirtuch, dann durch Papier filtrirt und auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft. Da die Weidenrinde 4,21 Proc. Gerbstoff enthielt, so hätten aus 1500 g Rinde 63,15 g Gerbstoff erhalten werden müssen. Statt dessen wurden erhalten: aus dem ersten Auszuge 351 g Extract, welcher 4,21 Proc., also 14,78 g Gerbstoff enthielt; aus dem zweiten Auszuge 151 g Extract, welcher 6,40 Proc., also 9,66 g Gerbstoff enthielt. In beiden Extracten zusammen waren also 14,78 + 9,66 = 24,44 g Gerbstoff enthalten, anstatt 63,15 g (Gerbstoffgehalt der Rinde laut Analyse). Es wurden also durch das Eindampfen zersetzt $63,15 - 24,44 = 38,71$ g Gerbstoff oder 61,3 Proc. vom Gewichte der angewandten Gerbstoffmenge. Die so gewonnenen Extracte waren braune, zähflüssige, klebrige Massen von süsslichem Geruche. In der zweimal mit Wasser ausgekochten Weidenrinde liessen sich nur noch Spuren von Gerbstoff nachweisen.

Da bei dieser Art des Eindampfens über die Hälfte des Gerbstoffs verloren geht, so wurde bei einer Wiederholung des Versuchs so verfahren, dass von den aus 1500 g Weidenrinde auf die vorstehend beschriebene Art erhaltenen Auszügen immer je 2 l auf dem Wasserbade bis auf 150 bis 200 cc eingedampft, dieser Rückstand bei Seite gestellt und das Eindampfen dann mit neuen Mengen Auszug weiter fortgesetzt wurde. Auf diese Weise wurde die unnötig lange Einwirkung der Wärme auf den bereits concentrirten Auszug vermieden. Der so gewonnene Extract enthielt 30,41 g Gerbstoff, was, da 63,15 g Gerbstoff zum Versuche verwendet worden waren, einem Verluste von 32,74 g Gerbstoff oder 51,8 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge entspricht. Es waren also dadurch, dass die Zeitdauer der Wärmeeinwirkung verkürzt wurde, 9,5 Proc.

Gerbstoff weniger zersetzt worden, wie bei dem ersten Versuche. Während also beim Concentriren sehr verdünnter frischer wässriger Weidenrindenauszüge auf dem Wasserbade eine tiefgreifende Zersetzung des Weidenrindengerbstoffs nachweisbar ist, tritt beim vorsichtigen Eindampfen von in Wasser gelösten Gerbstoffextracten, wenn die Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit nicht über 75° steigt, eine merkliche Zersetzung des Gerbstoffs nicht ein.

Versuch 1. 50 g Gerbstoffextract, welcher 4,21 Proc. Gerbstoff enthielt, wurden in 200 cc Wasser gelöst und 15 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Gewicht des Rückstandes wieder 50 g betrug. Der so wiedergewonnene Extract enthielt noch 4,09 Proc. Gerbstoff.

2. 50 g Gerbstoffextract, welcher 6,40 Proc. Gerbstoff enthielt, wurden, wie bei Versuch 1 angegeben, behandelt. Der wiedergewonnene Extract enthielt 6,54 Proc. Gerbstoff.

3. ergab dasselbe Resultat.

Dagegen bewirkt langes Erhitzen des durch Eindampfen der Lösung gewonnenen Extractes eine merkliche Zersetzung des Gerbstoffs, wie folgender Versuch beweist.

4. 58 g Extract, welcher 6,40 Proc. Gerbstoff enthielt, wurden mit Wasser auf 550 cc gebracht, die Lösung eingedampft, der rückständige braune Syrup 15 Stunden lang unter häufigem Umrühren weiter erhitzt, dann das Ganze in Wasser gelöst, wieder eingedampft und der Rückstand nochmals 12 Stunden lang erhitzt. Die braune Masse, welche beim Stehen über Nacht fest wurde, wog 37 g und enthielt 2,385 g Gerbstoff, entsprach also 58 g eines 4,1 proc. Gerbstoffextractes. Der angewandte 6,4 proc. Extract enthielt also nur noch 4,1 Proc. Gerbstoff, d. h. es waren von der ursprünglich vorhandenen Gerbstoffmenge 36 Proc. durch das lange Erhitzen zersetzt worden.

Bei den bisher mitgetheilten Versuchen hatte die Luft während des Verdampfens freien Zutritt. Um den Einfluss der Wärme allein auf den Gerbstoff der Weidenrinde kennen zu lernen, wurden 18 l eines Weidenrindenauszuges, welche 41,34 g Gerbstoff enthielten, aus einer grossen Retorte destillirt und während der Destillation ein lebhafter Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet. Es wurden 16 l abdestillirt, die rückständigen 2 l Gerbstoffextract enthielten noch 32,74 g Gerbstoff. Es waren also $41,34 - 32,74 = 8,60$ g oder 20,8 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge bei diesem Verfahren zersetzt worden. Also auch bei vollständiger Fernhaltung der Luft tritt eine merkliche Zersetzung des Gerbstoffs beim Eindampfen ein, eine Zersetzung, welche nur durch die Einwirkung der Wärme eingetreten sein kann. — Gänzlich unverändert bleibt dagegen der Weidenrindengerbstoff,

wenn man denselben mit Sauerstoffgas in der Kälte behandelt. Als durch 2 l eines Auszuges, in welchem 4,23 g Gerbstoff enthalten waren, ein rascher Strom reinen Sauerstoffgases etwa 14 Stunden lang hindurchgeleitet wurde, fand sich bei der Analyse des so behandelten Auszuges die ganze angewandte Gerbstoffmenge unverändert wieder. Dieser Versuch wurde mehrmals, stets mit demselben Erfolge, wiederholt.

Aus den bisher gewonnenen Resultaten schien hervorzugehen, dass beim Eindampfen von wässrigen Auszügen des Weidenrindengerbstoffes hauptsächlich die Wärme zersetzend wirkt, der Einfluss der Luft aber nur wenig in Betracht kommt. Durch den weiteren Verlauf unserer Versuche wurde diese Ansicht vollkommen bestätigt. Während nämlich beim Durchleiten von Sauerstoffgas in der Kälte keine Zersetzung des Gerbstoffes zu bemerken war, trat sofort eine solche ein, als der Gerbstoffauszug in mit Rückflusskühlern verbundenen Flaschen erhitzt und während des 28- bis 32stündigen Erhitzens ein langsamer Strom von Sauerstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Während des Erhitzens schwankte die Temperatur in den Versuchsflaschen zwischen 90 und 93° , die Färbung des Auszuges war am Ende des Versuchs merklich dunkler geworden. Der Versuch wurde doppelt ausgeführt und jedesmal 2 l Gerbstoffauszug dazu verwandt.

Versuch 1.

1 l Gerbstoffauszug (vor d. Versuche 2,2530 g Gerbstoff, nach dem Vers. 1,6430 g -)

Also war zersetzt worden: 0,6100 g Gerbstoff, oder 27,07 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

2. 1 l Gerbstoffauszug (vor d. Versuche 2,2530 g Gerbstoff, nach dem Vers. 1,5685 g -)

Also war zersetzt worden: 0,6845 g Gerbstoff, oder 30,38 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

Nimmt man aus den bei beiden Versuchen erhaltenen Zahlen das Mittel, so folgt, dass beim Erhitzen im Sauerstoffstrome 28,72 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge zersetzt werden. Da die Flüssigkeiten während des Erhitzens nicht concentrirt wurden, so ist diese Zersetzung fast ganz als durch die Wärme herbeigeführt zu betrachten, wenn man nicht annehmen will, dass der Sauerstoff auf die warme Flüssigkeit anders wirkt, wie auf die kalte. Letzteres wird allerdings dadurch wahrscheinlich, dass die Zersetzung, welche die Gerbstofflösung bei der Destillation im Kohlensäurestrome erleidet, eine geringere, wie die beim Erhitzen im Sauerstoffstrome eingetretene, ist. Obgleich bei ersterem Versuche zugleich eine Concentration der Gerbstofflösung eintrat, wurden

doch nur 20,80 Proc. Gerbstoff, beim Erhitzen im Sauerstoffstrome aber 28,72 Proc. Gerbstoff zersetzt. Die Differenz zwischen beiden Versuchsergebnissen (7,92 Proc.) kann man wohl auf Rechnung des Sauerstoffs setzen. Für diese Annahme spricht auch die Dunkelfärbung, welche während des Einleitens des Sauerstoffs in der Wärme beobachtet wurde und welche genau derjenigen gleich, die frisch dargestellte Gerbstoffauszüge beim Stehen an der Luft annehmen. Auch hier tritt, unter Verminderung des Gerbstoffgehaltes, eine von der Oberfläche nach dem Innern der Flüssigkeit fortschreitende Dunkelfärbung ein. Jedenfalls aber ist bei dem Erhitzen der wässerigen Gerbstofflösung im Sauerstoffstrome der grössere Theil des Gerbstoffs (etwa $\frac{3}{4}$) durch die Wärme, der kleinere Theil (etwa $\frac{1}{4}$) durch den Einfluss des Sauerstoffs zersetzt worden.

Um nun zu untersuchen, ob nicht bei einer Steigerung der Temperatur sich auch die Menge des zersetzten Gerbstoffes rasch vermehre, erhitzen wir einen wässerigen Weidenrindenauszug in Lindner'schen Druckflaschen, welche in Chlorcalciumbäder von verschiedener Concentration eingehängt waren, 36 bis 38 Stunden lang. Um die Luft möglichst fernzuhalten, wurde durch die fast ganz mit dem Auszuge gefüllten Druckflaschen Kohlensäure geleitet und die Flaschen dann rasch verschlossen.

Versuch 1. Temperatur des Chlorcalciumbades 100 bis 101°. 1 l

Gerbstoffauszug { vor dem Versuche 2,2530 g Gerbstoff,
zug enthielt { nach dem Versuche 1,5685 g -

Also war zersetzt worden: 0,6845 g Gerbstoff,
oder 30,38 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

2. Temperatur des Chlorcalciumbades 100 bis 101°. 1 l

Gerbstoffauszug { vor dem Versuche 2,2530 g Gerbstoff,
zug enthielt { nach dem Versuche 1,2469 g -

Also war zersetzt worden: 1,0061 g Gerbstoff,
oder 44,66 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

3. Temperatur des Chlorcalciumbades 100 bis 101°. 1 l

Gerbstoffauszug { vor dem Versuche 2,2530 g Gerbstoff,
zug enthielt { nach dem Versuche 1,5322 g -

Also war zersetzt worden: 0,7208 g Gerbstoff,
oder 31,99 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

4. Temperatur des Chlorcalciumbades 104 bis 105°. 1 l

Gerbstoffauszug { vor dem Versuche 0,6995 g Gerbstoff,
zug enthielt { nach dem Versuche 0,2745 g -

Also war zersetzt worden: 0,4250 g Gerbstoff,
oder 60,76 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

5. Temperatur des Chlorcalciumbades 104 bis 105°. 1 l

Gerbstoffauszug { vor dem Versuche 0,6995 g Gerbstoff,
zug enthielt { nach dem Versuche 0,3498 g -

Also war zersetzt worden: 0,3497 g Gerbstoff,
oder 49,99 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

Die Auszüge veränderten während des Erhitzens ihre Farbe nicht, sondern blieben hell und durchsichtig. Am Boden der Druckflaschen schied sich ziemlich viel eines weissen pulverigen Körpers (Weidenrindephlobaphen?) ab. Daraus folgt, dass um so mehr Gerbstoff zersetzt wird, je höher man die Temperatur steigert. So beträgt die Menge des zersetzten Gerbstoffs im Mittel der 3 ersten Versuche (Temperatur 100 bis 101°) 35,68 Proc., im Mittel der 2 letzten Versuche (Temperatur 104 bis 105°) 55,37 Proc., während beim Erhitzen der Gerbstofflösung im Sauerstoffstrome im Mittel aus 2 Versuchen 28,72 Proc. Gerbstoff zersetzt worden waren.

Nachdem so nachgewiesen worden war, wie leicht der Weidenrindengerbstoff in wässeriger Lösung durch Erhitzen zersetzt wird, liess sich von einer Concentration der Gerbstofflösungen bei möglichst niedriger Temperatur ein günstiges Resultat erwarten. Wir destillirten daher Gerbstoffauszüge aus einem kupfernen Vacuumapparate, dessen Destillationsgefäss 15 l fasste und welcher mittels einer Körting'schen Wasserstrahl-Luftpumpe evacuirt wurde. Die aus dem Apparate entweichenden Wasserdämpfe wurden mittels einer Kühlvorrichtung verdichtet und in einer kupfernen Vorlage von 10 l Inhalt gesammelt. Der Druck, unter welchem durchschnittlich gearbeitet wurde, betrug 160 mm, die Temperatur der siedenden Flüssigkeiten 40 bis 50°.

Versuch 1. 19,4 l Weidenrindenauszug, in welchen 40,8 g Gerbstoff enthalten waren, wurden im Vacuum möglichst weit abdestillirt, der Rückstand abgelassen und der Apparat mit Wasser ausgespült. Das Gesamtvolum des Extractes und der Waschwasser betrug 2000 cc, in welchen 36,77 g Gerbstoff enthalten waren. Es waren also durch die Destillation im luftverdünnten Raume zersetzt worden 40,80 — 36,77 g Gerbstoff oder 9,88 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

2. 30,5 l Weidenrindenauszug (enthaltend 64,16 g Gerbstoff) wurden im Vacuum möglichst weit abdestillirt. Das Volum des Rückstandes und des zum Ausspülen verwendeten Wassers betrug 3000 cc, in welchen 57,12 g Gerbstoff enthalten waren. Es waren also zersetzt worden 64,16 — 57,12 = 7,04 g Gerbstoff oder 10,97 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

3, welcher im grösseren Massstabe ausgeführt wurde und bei welchem sich der Luftdruck zeitweise von 160 mm bis auf 75 mm verringerte, ergab ein noch günstigeres Resultat. Aus 149 l Weidenrindenauszug mit einem Gerbstoffgehalte von 135,31 g wurden durch Destillation im Vacuum (einschliesslich des zum Ausspülen des Apparates verwendeten Wassers) 5000 cc Destillationsrückstand (Extract) erhalten, in welchen 125,08 g Gerbstoff enthalten waren. Es waren also zersetzt worden 135,31 —

125,08 = 10,23 g Gerbstoff oder 7,56 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

Im Mittel der drei Destillationsversuche im Vacuum waren also nur 9,47 Proc. der angewandten Gerbstoffmengen zersetzt worden, ein Resultat, welches grösstentheils dem Umstande zugeschrieben werden muss, dass durch die im Apparate herrschende Luftverdünnung die Siedetemperatur der destillirenden Flüssigkeiten eine sehr niedrige war.

Zur Gewinnung der zu dem letzterwähnten Versuche (3) nöthigen 149 l Weidenrindenauszug benutzten wir als Extractionsgefäss einen grossen hölzernen Bottich von etwa 100 l Inhalt. In demselben befand sich eine zinnerne Dampfschlange, durch welche Dampf geleitet wurde bis der Inhalt des mit 5000 g Rinde und 50 l Wasser beschickten Gefässes in's Sieden gerieth. Eines theils, um zu ermitteln, ob es möglich sei, die ganze in der Weidenrinde enthaltene Gerbstoffmenge (4,21 Proc.) durch Ausziehen im grösseren Maassstabe in die Auszüge überzuführen, anderentheils, um zu sehen, wie rasch die Auslaugung des Gerbstoffs aus der Rinde vor sich geht, wurde dreimal mit Wasser ausgekocht, das Volum eines jeden Auszugs gemessen und die darin enthaltene Menge Gerbstoff bestimmt. Schliesslich wurde die dreimal ausgekochte Rinde noch mit Wasser übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag mit demselben zusammengelassen und das Volum dieses Waschwassers, sowie die darin enthaltene Menge Gerbstoff ebenfalls ermittelt.

	Menge	Gerbstoffgehalt
1. Auszug	37 l	88,23 g
2. -	36	33,09
3. -	35	12,24
Waschwasser	41	1,75
Zusammen:	149 l	135,31 g

Die Controlanalyse der im Verhältnisse ihrer Volume gemischten 4 Auszüge ergab 132,16 g Gerbstoff, was genügend genau mit der durch Analyse der einzelnen Auszüge gefundenen Gerbstoffmenge übereinstimmt. Demnach lässt sich die Weidenrinde rasch mit heissem Wasser auslaugen, da von den 135,31 g Gerbstoff, welche in die drei Auszüge und die Waschflüssigkeit übergegangen waren, sich 65,21 Proc. im ersten, 24,45 Proc. im zweiten, 9,05 Proc. im dritten Auszug fanden; die an 100 Proc. fehlenden 1,29 Proc. waren in dem Waschwasser enthalten. Die so behandelte Rinde enthielt keinen Gerbstoff mehr.

In den zum Ausziehen verwendeten 5000 g Rinde waren laut Analyse enthalten:

4,21.50 = 210,50 g Gerbstoff.

In den Auszügen wurde jedoch
nur gefunden: 132,16 g

Es fehlten also: 78,34 g Gerbstoff,
oder 37,22 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge.

Dieser Verlust an Gerbstoff beim Ausziehen im Grossen ist etwas auffallend, zumal sich, wie bereits erwähnt, bei der Prüfung der mit Wasser erschöpften Rinde kein Gerbstoff mehr in derselben nachweisen liess. Es kann jedoch dieser Verlust so erklärt werden, dass man annimmt, der Gerbstoff in den Theilen des Auszugs, welche sich in der Nähe des schlangenförmigen Siederohres befanden, sei durch die dort herrschende hohe Temperatur, welche durch den zeitweise überhitzt durchstreichenden Dampf erzeugt wurde, grösstentheils zersetzt worden, zumal die Flüssigkeit in dem fast ganz mit Weidenrinde gefüllten Extractionsgefässe kaum circuliren konnte. War dies der Fall, so musste sich durch Herstellung des Gerbstoffauszuges bei möglichst niedriger Temperatur eine solche Zersetzung des Gerbstoffs vermeiden lassen. Wir laugten daher 8000 g fein zerschnittene Weidenrinde in dem erwähnten grossen, durch Dampfschlange geheizten Apparate bei einer Temperatur von 50 bis 60° aus und sorgten zugleich dafür, dass der Inhalt des Gefässes gleichmässig warm war, indem wiederholt der Gerbstoffauszug durch einen am Boden des Gefässes befindlichen Hahn abgelassen und wieder aufgegossen wurde. Die Rinde wurde dreimal auf diese Weise je 3 bis 4 Stunden lang mit Wasser ausgezogen, in den vereinigten Auszügen, deren Volum 156 l betrug, fanden sich 197,21 g Gerbstoff. In der angewandten Rinde waren enthalten 4,21.80 = 336,8 g Gerbstoff, von welchen nur 197,21 g in die Auszüge übergegangen waren. Es fehlten also 139,59 g oder 41,45 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge. Während aber die Rinde nach dreimaligem Auskochen mit Wasser vollständig gerbstofffrei war, enthielt sie bei diesem Versuche noch bedeutende Mengen, nämlich 1,74 Proc. Gerbstoff. In der bei 50 bis 60° ausgezogenen Rinde waren also noch 1,74.80 = 139,2 g Gerbstoff enthalten, was zusammen mit den in den Auszügen vorhandenen 197,21 — 336,41 g Gerbstoff, also fast genau die in der Rinde ursprünglich vorhandene Menge Gerbstoff (336,8 g) ergibt. Beim Ausziehen der Rinde bei niedriger Temperatur tritt also eine Zersetzung des Gerbstoffs nicht ein, dagegen genügt dann ein dreimaliges Ausziehen mit Wasser nicht, um der Rinde allen Gerbstoff zu entziehen. Man muss daher das Ausziehen bei 50 bis 60°

5 bis 6 Mal wiederholen, um allen Gerbstoff in die wässrige Lösung überzuführen, ein Verfahren, welches sich der allzugrossen Flüssigkeitsmengen wegen, welche so erhalten werden, zu praktischer Anwendung nicht eignet. Auch als wir die Weidenrinde im Vacuumapparate unter 160 mm Druck bei etwa 40° mit Wasser auskochen, gelang es durch dreimaliges Ausziehen nicht, derselben allen Gerbstoff zu entziehen. Die so behandelte Rinde enthielt noch 1 Proc. Gerbstoff, so dass auch dieser Weg zur Auslaugung der Weidenrinde nicht empfohlen werden kann. Ein 2- bis 3maliges kurzes, halbstündiges Auskochen der Rinde in offenen, von unten geheizten Gefässen unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Eindampfen der so erhaltenen Auszüge unter möglichst vermindertem Luftdruck ist nach den vorstehenden Versuchsergebnissen zur Gewinnung von Gerbstoffextract aus Weidenrinde am meisten zu empfehlen.

Johansen (a. a. O.) gibt an, dass Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Eichenrindengerbstoffs ohne bedeutenden Einfluss sei. Zu demselben Resultate kamen wir bei der Untersuchung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Weidenrindengerbstoff. Durch je 2 l Rindenauszug von bekanntem Gerbstoffgehalte wurde mehrere Stunden lang ein lebhafter Strom Schwefelwasserstoff geleitet, letzterer aus der milchig getrübbten Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure möglichst verdrängt und die Gerbstoffbestimmung wiederholt. Es fand sich jedesmal genau dieselbe Menge Gerbstoff in der Flüssigkeit vor, wie vor dem Versuche. Schwefelwasserstoff übt also auf den Gerbstoff der Weidenrinde keinerlei zersetzenden Einfluss aus, was für die Abscheidung dieses Gerbstoffes aus seinem Extracte mittels der Bleifällung von Wichtigkeit ist.

Das hauptsächlichste Resultat vorstehender Untersuchung lässt sich somit dahin zusammenfassen, dass der Weidenrindengerbstoff sowohl beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung ohne Volumverminderung, wie auch beim Concentriren derselben eine theilweise Zersetzung erleidet. Die Grösse dieser Zersetzung hängt hauptsächlich von der Höhe der beim Erhitzen bez. Eindampfen herrschenden Temperatur ab. Der Sauerstoff der Luft wirkt hierbei allerdings auch zersetzend ein, jedoch nur in geringem Grade, da auch beim Destilliren von Gerbstofflösungen im Kohlensäurestrom, sowie besonders beim Erhitzen derselben in Druckflaschen die erwähnte Zersetzung beobachtet wurde.

Die Herstellung von Aluminium.

Von

C. Netto.

Als Nachtrag zu der Mittheilung S. 449 d. Z. sei erwähnt, dass als Nebenproducte bei der Aluminiumdarstellung 20 t Kryolithschlacken mit etwa 40 Proc. Fluornatrium, 15 Proc. unzersetztem Kryolith, 43 Proc. Kochsalz und einer geringen Menge Thonerde fallen; bei der Natriumdarstellung: 9 t Sodaschlacke, bestehend hauptsächlich aus kohlensaurem Natron mit einigen Procenten kaustischen Natrons. Ihr Gehalt an Na_2O stellt sich auf etwa 60 Proc.

Zur Gewinnung von Ammoniak.

Nach einem Vortrage von L. Mond (J. Chem. Ind. 1889 S. 505) blieb, nachdem die Untersuchungen von Lawes und Gilbert, im Gegensatz zu Liebig, den Beweis geliefert, dass Ammoniak als ein höchst werthvolles Düngemittel zu betrachten sei, die Erkenntniss der Wichtigkeit, ausgiebige Ammoniakquellen zu besitzen, nicht aus. An der Lösung dieser Aufgabe, welche Europa von den Nitrat- und Guano-Staaten Amerikas unabhängig machen würde, hat Mond seit langen Jahren gearbeitet.

Seine Versuche i. J. 1861, Lederabfälle zur Ammoniakgewinnung zu benutzen, gaben keine günstigen Resultate. Durch Destillation in eisernen Retorten wurde nur die Hälfte des vorhandenen Stickstoffs gewonnen; 6 bis 8 Proc. desselben blieben noch in der Kohle. Zusätze von Kalkhydrat zu dem zu destillirenden Producte vergrösserten die Ausbeute nur um 1 bis 1,5 Proc. Bessere Resultate wurden erreicht, wenn man den gemahlten verkohlten Rückstand mit Kalkhydrat mischte und nochmals destillirte, doch blieb die wirkliche Ausbeute an Ammoniak weit hinter der theoretischen zurück, so dass die Kohle schliesslich, gemischt mit anderen Stoffen, nur als Dünger Verwendung fand.

Einige Jahre später wurden ähnliche Erfahrungen in einer Fabrik für Knochenkohle gemacht.

Die Aufmerksamkeit des Verfassers wurde dann bis 1879 durch die Sodafabrikation in Anspruch genommen, und beschloss der-