

Mittheilungen der Grossherzogl. Hessischen Prüfungs- und Auskunfts-Station
für die Gewerbe in Darmstadt.

1. Zur Kenntniss der Gerbstoffe.

Von

Dr. W. Sonne.

Im September des Jahres 1889 habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ die Ergebnisse einer zusammen mit Fr. Kutscher ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung von Luft und Wärme auf den Gerbstoff der Weidenrinde veröffentlicht. Die nachstehenden Mittheilungen mögen als ein Nachtrag bez. eine Ergänzung dieser Arbeit aufgefasst werden. — Herr G. Klenk²⁾ hat unsere Versuche wiederholt und ist zu denselben Resultaten wie wir gekommen. Ferner hat derselbe aber auch andere Gerbstoffe in den Bereich seiner Untersuchung gezogen. Es sind daher die wichtigsten der von ihm erhaltenen Resultate nachstehend kurz erwähnt. Wir benutzten zu unseren Versuchen die Löwenthal'sche, G. Klenk aber die Eitner'sche Methode der Gerbstoffbestimmung, mit der Begründung, dass diese gewichtsanalytische Methode neben grösster Zuverlässigkeit gleichzeitig ein Mittel an die Hand gebe, über die Art und Weise der Zersetzung des Gerbstoffes besseren Aufschluss zu gewinnen, namentlich zu erfahren, ob der zersetzte Gerbstoff in Lösung bleibt oder sich als unlöslicher Körper abscheidet. Es gelang nicht, durch kaltes Auslaugen allen Gerbstoff der Weidenrinde zu entziehen. Die durch Ausziehen mit kaltem, sowie mit kochendem Wasser bereiteten Weidenrindenäuszeuge wurden längere Zeit gekocht und darauf der noch vorhandene Gerbstoff, sowie die Nichtgerbstoffe bestimmt. Es enthielt ein Weidenrindenäus zug:

	Kalt ausgezo- gen Proc.	Heiss ausgezo- gen Proc.
Gerbstoff . . .	6,60	10,96
Nichtgerbstoffe . . .	8,12	8,56
Nach 10 stünd. Kochen	Gerbstoff . . .	2,48
	Nichtgerbstoffe . . .	8,60
Nach 20 stünd. Kochen	Gerbstoff . . .	1,76
	Nichtgerbstoffe . . .	8,96
		9,92

Nach weiterem Kochen der zuletzt erhaltenen Filtrate verschwand aus denselben auch die letzte Spur Gerbstoff. Es wird

¹⁾ 1889, S. 508 bis 513. Daselbst ist auf S. 511, Spalte 1, Z. 25 v. o. zu lesen: Lintner statt Lindner.

²⁾ Ledermarkt 11, S. 1059.

also durch fortgesetztes Kochen eines Weidenrindenäuszes der Gerbstoff desselben vollständig zerstört. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine Zersetzung des Gerbstoffs ein, denn in einem durch heisses Ausziehen hergestellten Weidenrindenäuszeuge von einem anfänglichen Gehalte von 10,96 Proc. Gerbstoff fanden sich nach 14-tägigem Stehen nur noch 8,12 Proc. vor, es waren also 2,84 Proc. Gerbstoff (oder 25,9 Proc. der angewandten Gerbstoffmenge) zersetzt worden. Die Untersuchung anderer Gerbstoffe geschah in der Weise, dass der kalt bereitete Auszug vor und nach einem 10- bis 12-stündigen Kochen untersucht wurde. Bei den Gerbstoffen der Eichen- und Fichtenrinde, der Myrobalanen, des Sumach, sowie des Quebracho-, Kastanien- und Eichenholzes konnte eine Zersetzung durch die Wärme nicht nachgewiesen werden. Der Valoneagerbstoff wird dagegen beim Kochen theilweise zersetzt; die Grösse dieser Zersetzung beträgt etwa 20 Proc. des Gesamtgerbstoffs. Doch unterscheidet sich der Valoneagerbstoff von dem Weidenrinden-gerbstoff dadurch, dass sich bei ersterem die Zersetzung nur auf eine bestimmte Art der gerbenden Substanzen beschränkt, denn nach Abscheidung des zersetzbaren Gerbstoffs ändert sich der Gerbstoffgehalt von Valonea-Auszügen auch bei wiederholtem und sehr lange fortgesetztem Kochen nicht mehr. Die gleiche Zersetzung des Valoneagerbstoffs tritt, wenn auch langsam, schon in der Kälte ein, da bei 14-tägigem Stehen der betreffenden Auszüge ein Gerbstoffverlust von etwa 16 Proc. nachgewiesen werden konnte. Es darf daher für die Praxis nach wie vor die warme Auslaugung der Valonea empfohlen werden.

Soweit die Resultate Klenk's. Hierzu sei bemerkt, dass wir die Löwenthal'sche Methode in der hier gebräuchlichen Art der Ausführung (S. 76) deshalb vor der Eitner'schen bevorzugten, weil sich nach denselben sehr rasch arbeiten lässt — eine Gerbstoffanalyse kann bequem in einem Tage ausgeführt werden — und es uns in erster Linie darauf ankam, möglichst schnell viele unter einander vergleichbare Zahlen zu erhalten. Um so interessanter ist es, dass sowohl Klenk wie wir, obgleich nach verschiedenen Methoden arbeitend, dennoch zu denselben Resultaten bezüglich des Weidenrinden-gerbstoffs gekommen sind. Die Art der Zersetzung des Weidenrinden-gerbstoffs muss eine sehr tiefgehende sein, da, wie aus den von Klenk mitgetheilten Zahlen hervorgeht, einer starken Abnahme des Gerbstoffs nur eine unbedeutende Zunahme der

Nichtgerbstoffe gegenübersteht. Die neu entstehenden Umwandlungsproducte sind also in Wasser grössttentheils unlöslich. Was die Unveränderlichkeit des Eichenrinden-gerbstoffs beim Erhitzen betrifft, so kann ich die Resultate Klenk's in diesem einen Punkte nicht ganz bestätigen. Ich habe vielmehr bereits i. J. 1887 zusammen mit Herrn Dr. Hof bei der Darstellung von Gerbstoffextract aus afrikanischer Eichenrinde die Beobachtung gemacht, dass der Gerbstoff der Eichenrinde bei wochenlangem Erhitzen seiner wässerigen Lösung fast vollständig zerstört wird, so dass sich, wenn man nach Beendigung des Erhitzens den Extract in Wasser löst, nur noch Spuren von Gerbstoff in dieser Lösung nachweisen lassen. Es geht jedoch die Zersetzung beim Eichenrindengerbstoff ausserordentlich langsam, beim Weidenrindengerbstoff aber sehr schnell vor sich, so dass sich nunmehr auf Grund der einerseits von Fr. Kutscher und mir, andererseits von G. Klenk erhaltenen Resultate folgende Schlüsse ziehen lassen:

Der Weidenrindengerbstoff ist nicht, wie Johansen³⁾ und Andere annehmen, mit dem Eichenrindengerbstoff identisch, sondern als ein von demselben in seinen Eigen-schaften und seiner Constitution gänzlich verschiedener Körper aufzufassen. Je nach der mehr oder weniger grossen Beständigkeit der Gerbstoffe beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen lassen sich diese Körper in drei Klassen theilen, nämlich:

- I. Gerbstoffe vom Typus des Eichenrindengerbstoffs, beim Erhitzen schwer zersetzbare;
- II. Gerbstoffe vom Typus des Valoneagerbstoffs, beim Erhitzen theilweise zersetzbare;
- III. Gerbstoffe vom Typus des Weidenrindengerbstoffs, beim Erhitzen vollständig zersetzbare.

Von der zweiten und dritten Klasse ist allerdings bis jetzt nur je ein Gerbstoff bekannt, doch ist wohl anzunehmen, dass sich bei fortgesetzter Untersuchung anderer gerbstoffhaltiger Pflanzen noch weitere Repräsentanten dieser Klassen finden werden. Bei Gerbstoffextracten unbekannter Herkunft können so immerhin gewisse Anhaltspunkte bezüglich ihrer Bewerthung gewonnen werden. Denn es lässt sich wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass ein Gerbstoff um so werthvollere gerbende Eigen-schaften hat, je beständiger er sich beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung erweist.

³⁾ Arch. Pharm. 209 S. 210; vgl. auch diese Zeitschr., Jahrg. 1889 S. 509.

Werden doch, wie von Klenk nachgewiesen, diejenigen Gerbstoffe, welche sich beim Erhitzen in wässriger Lösung ganz oder theilweise zersetzen, auch schon in der Kälte zersetzt, was in Bezug auf die lange Dauer des Gerbverfahrens Beachtung verdient.

Was die Bestimmung des Gerbstoffs nach dem Löwenthal'schen Verfahren betrifft, so haben neuerdings v. Schröder und J. Pässler⁴⁾ darauf hingewiesen, dass die bei Anwendung dieser Methode erhaltenen Differenzen ausserordentlich gross werden können, da dieselbe in der Praxis thatsächlich jetzt sehr häufig in ungleichmässiger Weise gehandhabt wird. Ich möchte daher empfehlend auf die Modification verweisen, welche F. Nötzli⁵⁾ dem Löwenthal'schen Verfahren gegeben hat, und welche meiner Ansicht nach nicht genug Beachtung gefunden hat, von einer Seite⁶⁾ sogar für unzulässig erklärt worden ist. Nötzli schreibt bekanntlich die Zeit, in welcher die Chamäleonlösung zufließen darf, genau vor (3 Tropfen in 2 Secunden) und fällt den Gerbstoff durch Gelatine in schwefelsaurer, mit Kochsalz gesättigter Lösung. Um den gerbsauren Leim vollends auszufällen, setzt er, wie zuerst von B. Hunt⁷⁾ vorgeschlagen, Kaolin zu. Auf die Einzelheiten des Verfahrens näher einzugehen, ist wohl nicht nötig, es sei nur hervorgehoben, dass ich dasselbe seit fünf Jahren neben der Eitner'schen Methode zur Ausführung mehrerer Hunderte von Gerbstoffbestimmungen benutzt habe und mit den Resultaten sehr zufrieden bin. Die so gefundenen Zahlen stimmten in verschiedenen Fällen mit den von anderen Laboratorien nach der „Vereinbarung“ erhaltenen genau überein, worauf auch schon Nötzli (a. a. O. S. 284) hingewiesen hat, in einigen anderen Fällen waren sie um eine Kleinigkeit höher, wie die nach dem v. Schröder'schen Einheitsverfahren erhaltenen Zahlen. Als Reductionsfactor zur Umwandlung der nach Löwenthal-Nötzli erhaltenen Zahlen in Gewichtsprocente berechnet sich nach einigen kürzlich hier vorgenommenen Bestimmungen im Mittel 1,49, während v. Schröder und J. Pässler als Reductionsfactor zur Umwandlung der Löwenthal'schen, nach dem „Einheitsverfahren“ gefundenen Zahlen in Gewichtsprocente 1,36 fanden. Dass bei Ausfällung der kleinen Mengen gelösten gerbsauren Leims durch Kaolin das Filtrat vollständig frei von Gerbstoff ist, habe ich bei allen Analysen

⁴⁾ Dingl. 277 S. 374.

⁵⁾ Dingl. 259 S. 279.

⁶⁾ E. B. in Z. anal. 25 S. 527.

⁷⁾ J. Ch. Ind. 4, 256.

bestätigen können. Es hat diese Art der Gerbstofffällung vor der durch Hautpulver jedenfalls den Vortheil, dass sich in einigen Minuten ein gerbstofffreies Filtrat erhalten lässt, während die Ausfällung des Gerbstoffs durch Hautpulver immer längere Zeit in Anspruch nimmt. Bei den Schwierigkeiten, welche der Beschaffung guten Hautpulvers oft entgegenstehen, kann diese Art der Gerbstofffällung nur empfohlen werden.

Zum Schlusse sei der Gehalt von 40 zum Gerben dienender Stoffe an Gerbstoff tabellarisch zusammengestellt. Zur Ausführung der Analysen diente die erwähnte Nötzli'sche Abänderung des Löwenthal'schen Verfahrens. Das Jahr der Untersuchung ist angegeben worden, weil sich das Alter der Gerbmittel nur in einzelnen Fällen in Erfahrung bringen liess. Der Wassergehalt der Substanzen wurde durch 12-stündiges Trocknen derselben in feingepulvertem Zustande bei 100 bis 105° im

Lufttrockenschränk bestimmt. Von einem Trocknen bis zum constanten Gewicht sah ich ab, da sich auch bei wochenlang fortgesetztem Trocknen eine eigentliche Gewichtsconstanz nicht erreichen liess.

Von Einzelheiten, welche sich bei der Vergleichung vorstehender Zahlen ergeben, sei nur hervorgehoben, dass der Gerbstoffgehalt der Valoneaschuppen höher ist, wie der der inneren Theile der Valonea, sowie dass der schädliche Einfluss des Regens auf den Gerbstoffgehalt der Rinden, auf den F. Gantter⁸⁾ aufmerksam machte, deutlich aus den Analysen 34 und 35 hervorgeht, nach welchen eine Fichtenrinde durch Beregnern über 36 Proc. ihres ursprünglichen Gerbstoffgehaltes verloren hat⁹⁾.

Darmstadt, December 1890.

2. Zusammensetzung eines Kesselsteines.

Von

Dr. A. Christ.

Vor längerer Zeit veröffentlichte G. Lunge¹⁾ die Analysen einiger fettsäurehaltigen Kesselsteinproben. Im Anschluss hieran sei das Ergebniss der Untersuchung eines Kesselsteines mitgetheilt, welcher sich im Inneren eines Cornwallkessels in etwa 2 cm dicken Krusten abgelagert hatte. Der Kesselstein bildete in lufttrockenem Zustande eine braune, fettige und zum Theil leichtverbrennliche Masse von folgender Zusammensetzung:

Ca O	11,09	Proc.
Mg O	9,79	-
Fe ₂ O ₃	5,60	-
Al ₂ O ₃	1,10	-
Pb O	0,98	-
Cu O	Spur	-
Si O ₂	16,00	-
S O ₂	1,71	-
Fettsäuren	22,62	-
Neutralfett	23,84	-
H ₂ O	2,69	-
Chemisch gebundenes H ₂ O	5,22	-
Anderweitige org. Subst., CO ₂		

¹⁾ Würtemb. 1887, 276.

²⁾ Anmerkung: In einer früheren Mittheilung der Prüfungsstation (d. Z. 1888 S. 509) veröffentlichte P. Gaedt die Analyse des im Handel vorkommenden Kaliumantimonoxalats, für welches er die Formel Sb₂(C₆O₄)₃ · 3K₂C₆O₄ · 8H₂O fand. Einige Monate darauf erschien in der Chem.-Ztg. 1888 S. 1726 eine Mittheilung von Dr. R. Wagner, in welcher ganz dieselben Resultate bez. der Zusammensetzung des obigen Salzes niedergelegt waren, ohne die früher erfolgte Veröffentlichung von P. Gaedt zu erwähnen.

³⁾ Dingl. 259 S. 89.

Jahr der Unter- suchung	Bezeichnung der Probe	Gerbstoff- gehalt der getrock- neten Probe Proc.	Wasser- gehalt der Probe Proc.
1886	Knopfern von 1885	33,8	13,2
1886	Knopfern	35,5	14,0
1888	Knopfern	35,0	18,0
1888	Knopfern, gemahlen	31,3	19,0
1888	Mimosa	21,2	12,2
1889	Myrobalanen	29,6	13,5
1889	Myrobalanen	31,0	12,3
1886	Valonea von 1884	27,0	12,2
1886	Valonea von 1885	32,4	11,4
1887	Valonea	32,0	14,7
1887	Valonea	31,5	13,9
1887	Valonea	31,9	13,5
1888	Valonea	31,2	15,5
1888	Valoneaschuppen	31,8	12,8
1889	Valonea	25,1	15,6
1889	Valonea	31,7	14,3
1889	Valonea	28,9	14,5
1890	Valoneaschuppen	34,1	15,2
1886	Ungar. Eichenrinde	6,4	10,4
1887	Afrikan. Korseiche	10,8	11,0
1887	Toskanische Korseiche	12,0	11,9
1887	Grüneiche	11,8	11,0
1887	Junge Grüneiche	9,8	10,5
1887	Weisseiche	7,6	12,2
1887	Weisseiche	5,7	10,0
1887	Weisseiche	4,7	10,6
1888	Eichenrinde	7,1	13,3
1888	Odenwälder Eichenrinde	8,3	13,3
1888	Eichenrinde	8,2	12,6
1888	Ungar. Lohrinde	9,8	12,6
1888	Franz. Lohrinde	8,4	11,8
1888	Deutsche Lohrinde	8,2	11,8
1889	Eichenrinde	8,7	12,3
1888	Weisse Fichtenlohe	10,2	10,7
1888	Fichtenlohe, bereg.	6,5	14,8
1890	Eichenrinde	9,3	14,0
1890	Ungar. Eichenrinde	8,1	11,9
1890	Weisseiche, südl. Frankreich	9,0	11,7
1890	Eichenlohe aus Kissingen	5,9	11,0
1890	Bayerische Eichenlohe	7,4	12,0