

Asche armen Stengeltheilchen, von welchen der deutsche Majoran oft bis zu 50 Proc. enthält, bedingt sein dürfte. Ferner ist die Art der Ernte von grossem Einfluss auf die Verunreinigung des Majorans. Beim Trocknen des Gewürzes auf der Erde hüllen die Blätter viel mehr Erde und Sand ein, als an den Stengeln haften bleibt und es sind diese Verunreinigungen aus den, wie oben schon erwähnt, sehr leicht zerbrechlichen Blättern nur schwer vollständig zu entfernen, so dass Blättermajoran sowohl deutschen als französischen Ursprungs stets reicher an mineralischen Verunreinigungen ist als zerschnittener Majoran.

Die Asche des deutschen Majorans zeichnet sich ferner vor derjenigen des französischen dadurch aus, dass sie reicher an Mangan ist als die des letzteren, was sich schon beim Veraschen des Gewürzes durch die meist grüne Farbe der Asche des deutschen Majorans im Vergleich zu dem meist weissen oder grauen Aschenrückstande des französischen Majorans als Unterscheidungsmerkmal zu erkennen gibt.

Aus den obigen Zahlen ist ersichtlich, dass sich der Gehalt des handelsüblichen, zerschnittenen deutschen Majorans an Asche zwischen 6,5 und 11,8 mit 0,6 bis 3,7 Proc. Sand bewegt, im Durchschnitt 9 bis 10 Proc. Asche mit 2,2 Proc. Sand beträgt, während der Asche- und Sandgehalt des französischen Blättermajorans zwischen 10 bis 22,4 Proc. bez. 0,8 bis 7,4 schwankt und im Mittel 15,8 Proc. Asche mit 4,9 Proc. Sand beträgt.

Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, dass sich Gewürze wie die vorliegenden Majoranproben No. 2, 9, 17, 22 und 25 mit einem so ausserordentlich hohen Asche- und namentlich Sandgehalt noch weiter von diesen Verunreinigungen befreien lassen und dass demnach die oben angeführten Durchschnittszahlen für Asche und Sand ziemlich hoch ausgefallen sind.

Ich habe deshalb die vorstehend genannten Majoranproben durch leichtes Absieben mittels eines engen Siebes, wobei ein irgend erheblicher Verlust an Gewürz nicht möglich war, von Staub und Sand, sowie durch Auslesen der gröberen Steinchen gereinigt und dieselben wiederholt einer Prüfung auf ihren Asche- und Sandgehalt unterworfen, welche Nebenstehendes ergab.

Daraus geht hervor, dass sich die Reinigung des Majorans nach der Ernte unter Anwendung von einiger Sorgfalt gründlicher, als es im Allgemeinen üblich zu sein scheint, ausführen lässt und wir glaubten auf Grund der vorstehenden Untersuchungen und Ver-

Bezeichnung der Proben	Ursprünglicher Gehalt		Nach der Reinigung Gehalt an	
	Asche	Sand	Asche	Sand
No. 2	17,0	6,20	13,0	2,80
9	17,9	8,20	14,5	3,20
17	22,8	9,70	16,2	3,40
22	22,4	11,60	16,5	3,50
25	20,1	7,40	14,9	3,00

suche bezüglich der Regelung der Majoranfrage dem Grossherzogl. Ministerium des Innern folgende Zahlen für den höchst zulässigen Gehalt des Majorans an Asche bez. an Sand in Vorschlag bringen zu sollen:

1. Für zerschnittenen und gepulverten deutschen Majoran: 10,0 Proc. Asche mit 2,0 Proc. Sand
2. Für desgleichen französischen Majoran: 12,5 Proc. Asche mit 2,5 Proc. Sand
3. Für deutschen Blättermajoran: 14,5 Proc. Asche mit 2,5 Proc. Sand
4. Für französischen Blättermajoran: 16,5 Proc. Asche mit 3,5 Proc. Sand.

Grossherzogl. Bad. Lebensmittel-Prüfungsstation  
Karlsruhe im September 1892.

## Bestimmung des Traubenzuckers in Leder.

Von

Ferdinand Simand,

Adjunct an der k. k. Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien.

Die Frage, ob ein Leder (Sohlleder, Brandsohlleder, Riemenleder, Blankleder, aber auch Oberleder) Traubenzucker, Glucose oder kurzweg Zucker enthalte, und wie viel davon dem Leder einverlebt wurde, wird sehr oft an den Chemiker gestellt<sup>1)</sup>), und wenn in der Mehrzahl der Fälle es ziemlich leicht möglich ist, das Vorhandensein von Traubenzucker festzustellen, so wird bei der Bestimmung der Menge des Traubenzuckers, welcher dem Leder, das nach Gewicht verkauft wird, in der Absicht beigebracht wird, durch ein billiges Material dasselbe, äusserlich unkenntlich, schwerer zu machen, auf mancherlei Schwierigkeiten gestossen. Die einfache Angabe, dass man nach Entfernung des Gerbstoffes u. dgl. mit Bleizucker und nach dem Ausfällen des überschüssigen Bleies den Traubenzucker mit Fehling'scher Lösung bestimmen kann, ist viel zu allgemein, um die Menge der „Beschwerung“ zu bestimmen, wenn es

<sup>1)</sup> Vgl. W. Eitner: Zur Ausmittlung des Traubenzuckers in Leder: „Der Gerber“, 9 S. 31. — B. Kohnstein: Zur Bestimmung des Traubenzuckers. Ebenda 11 S. 267. — R. Koch: Über den Nachweis einer künstlichen Beschwerung von Leder. D. Gerberzeitung 1891, No. 101.

auch auf diesem Wege möglich ist, nachzuweisen, wie viel reinen Traubenzucker ein Leder enthält. Bei der Bestimmung der in einem Leder enthaltenen Zuckermenge hat man eben sich vor Augen zu halten:

1. dass jedes mit vegetabilischen Gerbstoffen gegerbte Leder eine gewisse Menge von Körpern enthält, die Fehling'sche Lösung reduciren, und die man, da Traubenzucker die Hauptrolle spielen dürfte, getrost als Traubenzucker bezeichnen kann. Je nach dem Gerbematerial, mit dem ein Leder hergestellt wurde, je nachdem ein Leder nach der Gerbung bei der Zurichtung ausgewaschen wurde oder nicht und je nach dem Grade dieses Auswaschens schwankt dieser Gehalt von 0,2 bis 1,3 Proc.<sup>2)</sup>;

2. dass die zur Lederbeschwerung verwendeten Traubenzucker und Traubenzuckersyrupen, welch letztere dem gedachten Zwecke vorzugsweise dienen und von Fabriken zu „Appreturzwecken“ hergestellt werden, eine sehr verschiedene Menge an reinem Traubenzucker enthalten und zwar die Syrupen von 20 bis 60 Proc. (Wassergehalt 12 bis 18 Proc.), die festen Traubenzucker von 60 bis 75 Proc. (Wassergehalt 9 bis 15 Proc.).

Unter Berücksichtigung dieser beiden Factoren schlägt man bisher folgenden Weg ein, um den einem Leder als künstliche Beschwerung beigebrachten Traubenzucker zu bestimmen:

I. 30 g Lederstücke vom beiläufigen Gewichte 0,2 bis 0,3 g werden in einem Kolben mit 100 cc destillirtem Wasser von annähernd 60° übergossen und an einem mässig warmen Orte unter häufigem Schütteln 1 Stunde stehen gelassen. Hat man gefettete Leder zur Untersuchung (Riemenleder, Blankleder, Oberleder), so werden 35 g (0,2 bis 0,3 g schwere Stückchen) in einem Extractionsapparate mit Petroläther, der vollständig bei 80 bis 90° flüchtig ist, entfettet und die vom Petroläther getrockneten Lederstückchen wie angegeben behandelt.

Nachdem die Lederstücke 1 Stunde mit dem warmen Wasser gestanden hatten, giesst man die Flüssigkeit, ohne dass grössere Lederstückchen mitgehen, kleine Fasern kommen nicht in Betracht, durch ein Kupferdrahtnetzfilter<sup>3)</sup> möglichst in einen 500 cc

<sup>2)</sup> Vgl. Fr. Böckmann: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 3. Aufl., Bd. II S. 557. — J. P. Courtier findet nach seiner „Tabellarischen Übersicht von Lederanalysen“ (Sonderabdruck) in Norddeutschem Schuhleder bis zu 1,99 Proc. Traubenzucker:

in Vächeleder bis zu 1,88 Proc. Traubenzucker.

<sup>3)</sup> Diese Drahtnetzfilter werden von dem Laboranten der k. k. Versuchsanstalt H. Langen-nickel auf folgende einfache Weise hergestellt:

fassenden, mit Marke versehenen Kolben ab. Auf die Lederstückchen kommt wiederholt beiläufig 60° warmes Wasser und bleibt jedesmal unter oftem Schütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde darauf, bis der Kolben gefüllt ist (5 bis 6 mal). Es wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, filtrirt, und werden 100 cc in einer Platinschale eingedampft; nach dem Trocknen durch mehrere Stunden bis zur Gewichtsconstanz gibt der Rückstand den „Auswaschverlust“, welcher nach dem Einäschern in „Aschenbestandtheile“<sup>4)</sup> und „Auswaschverlust org. Natur“ zerfällt.

Den Rest von den ursprünglichen 500 cc, welcher 350 cc oder etwas mehr betragen wird, versetzt man mit 3 bis 4 g frisch, doch nicht zu stark geglühtem Mg O und erhitzt in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter bis zum beginnenden Kochen; es werden Gerbstoff u. dgl. als basische Magnesiumsalze gefällt, geringe, jedoch in den meisten Fällen zu vernachlässigende Mengen Traubenzucker werden auch mit niedergeissen. Nach dem Abkühlen und Filtriren (das Filtrat darf mit einem mit Natrium-acetat versetzten verdünnten Eisenchlorid keine Gerbstoffreaction geben) werden 100 cc (des „Magnesiafiltrates“) in einer Platinschale eingedampft, zur Gewichtsconstanz getrocknet und nach Abzug der Asche, die immer etwas grösser (von Magnesiasalzen der org. Säuren des Leders herrührend) ist, die von „Mg O nicht fällbaren Körper“ bestimmt; die Differenz zwischen „Auswaschverlust organischer Natur“ und den von „Mg O nicht fällbaren Körpern“ sind dann natürlich Gerbstoff u. dgl., die von „Mg O fällbaren Stoffe“.

Aus diesen Zahlen lässt sich schon ein Schluss ziehen, wie viel Beschwerung organischer Natur ein Leder enthält und zwar nach folgender Betrachtung: Jedes mit einem bestimmten Gerbematerial gegerbte unbeschwerte Leder enthält auf eine bestimmte Menge „Gesamt auswaschverlust org. Natur“ eine nicht sehr stark abweichende Menge der von „Mg O nicht fällbaren Körpern“. So kommen:

Ein quadratisches Stück Kupferdrahtnetz, wie man es auch bei Verbrennungen gebraucht, wird im Durchschnittspunkte der beiden Diagonalen (im Mittelpunkte) auf einem zugespitzten, jedoch nicht zu spitzen, in einer festen Unterlage befestigten Holzstab aufgelegt und an den Ecken nach abwärts in die beiläufige Form eines Filters gezogen; man schneidet sonach die Ecken ab, bringt das Filter in einen 60 gradigen Trichter und gibt ihm durch Drücken die richtige Form.

<sup>4)</sup> Enthält das Leder neben Traubenzucker lösliche Mineralsalze ( $BaCl_2 + 2aq.$ ,  $MgSO_4 + 7aq.$ ), so sind diese neben der natürlichen Asche wasserfrei darin enthalten.

1. bei Fichtengerbung auf 100 Th. des ersten 40 bis 50 Th. der letzteren,  
2. bei Eichengerbung 30 bis 40 Th.,  
3. bei der öst. Terzengerbung (Valonea-Knöppern, Angerbung: Fichte) 35 bis 45 Th.,  
4. bei Quebrachogerbung (mit Fichte oder Eiche) beiläufig 20 Th.<sup>5)</sup>;  
oder etwas anders ausgedrückt, es entsprechen, da sich die von „Mg O fällbaren Stoffe“ durch Differenz, wie früher erwähnt, immer bestimmen lassen:

1. bei Fichtengerbung auf 60 bis 50 Th. derselben 40 bis 50 Th. der von Mg O fällbaren Körper;  
2. bei Eichengerbung auf 70 bis 60 Th. 30 bis 40 Th.;  
3. bei Valoneagerbung auf 65 bis 55 Th. 35 bis 45 Th.;  
4. bei Quebrachogerbung auf rund 80 Th. 20 Th.

Hält man sich diese Verhältnisse vor Augen und erkennt, womit vorzugsweise ein Leder, bei dem die „von Mg O nicht fällbaren Körper“ mehr als die Hälfte des „Auswaschverlustes organischer Natur“ (Quebrachogerbung ausgenommen) betragen, gegerbt ist, so hat man nur die den „von Mg O fällbaren Stoffe“ entsprechenden nicht fällbaren von den gefundenen nicht fällbaren abzuziehen und hat in dem Reste eine Zahl, welche die Beschwerung ausdrückt. Dabei hat man zu erwägen, dass sich der gefundene Werth auf vollständig trocknes Beschwerungsmittel bezieht, wie es im Leder sicher nicht enthalten, sondern wo anzunehmen ist, dass es mit demselben Wassergehalte darin vorhanden, der dem ganzen Leder zukommt. Es ist somit nötig, auf den in dem Leder gefundenen Wassergehalt umzurechnen. Weiter wäre zu beachten, dass es angezeigt ist, immer das höchste der obigen Verhältnisse zur Berechnung der natürlichen, von „Mg O nicht fällbaren Körper“ anzuwenden, um eher zu wenig als zu viel Zucker zu finden. Erkennt man die Gerbung nicht sicher und ist beim Versetzen und Erhitzen der 350 cc mit Mg O die Flüssigkeit anfänglich grün geworden, so thut man gut, nach einem der höchsten Verhältnisse, 50 von Mg O fällbare Stoffe = 50 nicht fällbare oder 55:45 zu rechnen.

Folgend einige Beispiele:

	Fichtengerbung I.	Eichengerbung II. <sup>6)</sup>	Eichengerbung III.
Wasser . . . .	13,80 Proc.	14,24 Proc.	14,97 Proc.
Auswaschverlust org. Natur . . .	9,57 -	9,93 -	12,34 -

<sup>5)</sup> Vgl. Böckmann: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. II S. 557.

<sup>6)</sup> Selbst beschwertes Leder, die Zusammen-

	Fichtengerbung I.	Eichengerbung II.	Eichengerbung III.
Von Mg O nicht fällbar . . . .	7,44 Proc.	7,69 Proc.	8,50 Proc.
Daher von Mg O fällbar . . . .	2,13 -	2,24 -	3,84 -
Diesem entsprechend natürliche von Mg O nicht fällbare Körper . . . .	2,13 (50%)	1,887 -	2,56 (40%)
Beschwerung (auf trocken bezogen) . . . .	5,31 -	5,81 -	5,94 -
Beschwerung (auf den entsprechenden Wassergehalt gerechnet) . . . .	6,16 -	6,77 -	6,98 -

Diese Zahlen nähern sich umso mehr der Wahrheit, je kleiner der natürliche Auswaschverlust eines Leders ist, d. h. je kleiner die Summe der von Mg O fällbaren und diesen entsprechenden nicht fällbaren Stoffe ist.

Wenn man in der Untersuchung von Leder auf Beschwerung nicht sehr geübt, überhaupt mit Leder weniger vertraut ist, könnte man nun sehr leicht in Irrthümer verfallen, indem z. B. schwer zu erkennen ist, welche Gerbung vorliegt. Fichtengerbung ist nicht zu erkennen, wenn auf das Grünwerden mit Mg O geachtet wird, jedoch könnte Eichen- mit Quebrachogerbung verwechselt werden. In obigem Beispiele III würde bei letzterer Gerbart sich die Beschwerung zu 8,87 Proc., also um 2 Proc. höher berechnen. Es ist daher immer angezeigt, eine Bestimmung des reinen Traubenzuckers in dem Magnesiafiltrate mittels Fehling'scher Lösung auszuführen<sup>8)</sup>.

II. Je 20 cc klare Kupfersulfat- und eben solche alkalische Seignettesalzlösung werden in einer tiefen, nicht zu grossen, mit einem Uhrglase bedeckten Porzellanschale (Berlinerschale) zum Kochen erhitzt und 50 cc des „Magnesiafiltrates“ langsam zufliessen gelassen, 5 Minuten im Kochen erhalten, zur Abkühlung mit 100 cc kaltem destillirtem Wasser versetzt, durch ein Papierfilter die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Cu<sub>2</sub>O getrennt und mit nicht zu heissem Wasser möglichst vollständig ausgewaschen<sup>9)</sup>.

Jedes Leder enthält eine grössere oder geringere Menge freier organischer Säuren; diese verwandeln sich beim Aufkochen mit Mg O in die entsprechenden Magnesiumsalze, die gelöst bleiben. Bei der Behandlung mit der alkalischen

setzung des unbeschwarteten ist in einer späteren Tabelle unter No. 1 angegeben.

<sup>7)</sup> Aus dem nichtbeschwarteten Leder berechnet.

<sup>8)</sup> a) Kupfersulfatlösung: 34,6 g zu 500 cc.

b) Alkalische Seignettesalzlösung: 173 g Seignettesalz und 125 g festes Kalihydrat zu 500 cc.

<sup>9)</sup> Die Vorschrift ist etwas abweichend von der gewöhnlich eingehaltenen, ist aber nötig, da die erhaltenen Zuckerlösungen zu dünn sind und 25 cc „Magnesiafiltrat“ zu wenig wären.

Kupferlösung wird neben  $Cu_2O$  auch  $Mg(OH)_2$  gefällt, es ist daher nothwendig, den entstandenen Niederschlag in verdünnter  $HCl$  zu lösen, mit  $H_2S$  das Kupfer als  $CuS$  zu fällen, durch Glühen mit etwas Schwefel im  $CO_2$ - oder Wasserstoffstrom in  $Cu_2S$  zu verwandeln und auf Kupfer (Factor 0,7975) umzurechnen<sup>10)</sup>. Aus der Allihn'schen Tabelle entnimmt man direct die entsprechenden Traubenzuckermengen.

Nach früher Gesagtem ist die gefundene Zahl um die in jedem Leder vorkommende Traubenzuckermenge zu gross. Um dieser Rechnung zu tragen, muss man sich erinnern, dass diese abhängig ist: 1. von dem Gerbmaterial, mit dem das Leder hergestellt wurde; 2. von der Behandlung nach der Gerbung (Auswaschen) oder mit anderen Worten: von der Menge der von „ $MgO$  nicht fällbaren Körper“.

1. Auf 100 Th. von  $MgO$  nicht fällbare Körper kommen:

- Bei Fichtengerbung 16 bis 21 Th., im Mittel aus 10 Bestimmungen, 18 Th. Traubenzucker.
- Bei Eichengerbung 10 bis 18 Th., im Mittel aus 10 Bestimmungen, 14 Th. Traubenzucker.
- Bei Valoneagerbung 11 bis 21 Th., im Mittel aus 10 Bestimmungen, 0,16 Th. Traubenzucker<sup>11)</sup>.

2. Von zwei Ledern derselben Gerbart wird jenes mehr natürlichen Traubenzucker enthalten, das mehr von  $MgO$  nicht fällbare Stoffe aufweist. Um aus dem gefun-

<sup>10)</sup> Jedes Filter hält etwas wenig Kupfer zurück; man bestimmt sich die Grösse dieser Correctur durch einige auf gleiche Weise ausgeführte Versuche, selbstverständlich ohne Zuckerslösung, sondern mit destillirtem Wasser. Meine Filter hielten 0,002 bis 0,005 mg  $CuO$  zurück.

<sup>11)</sup> Vgl. Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden S. 557. Auf 100 Th. von  $MgO$  nicht fällbare Körper kommen 9 bis 21 Th. Traubenzucker und zwar in der Mehrzahl der Fälle 14 bis 20 Th.; bei Quebracho 9 bis 10 Th. — J. P. Courtier findet (a. a. O.) Verhältnisse bis zu 100:74,7 (!) bei Rheinischem Sohleder 100:87,0 (!) bei Norddeutschem - 100:75,7 (!) und 100:93,0 (!) bei Vächeleder.

denen Traubenzucker die Beschwerung zu berechnen, muss man sich weiter erinnern, dass die zu diesem Zwecke verwendeten Zucker und Syrupe sehr verschiedenen Gehalt haben. In den allermeisten Fällen nun werden Syrupe verwendet, die bei einem Wassergehalte von 14 bis 16 Proc. im Traubenzuckergehalte von 32 bis 35 Proc. schwanken. Wenn man die gefundenen Mengen Traubenzucker um den natürlichen Traubenzucker, der nach Obigem sich im Durchschnitte berechnen lässt, vermindert und diese, nachdem nur rund  $\frac{1}{3}$  des Syrups aus reinem Traubenzucker besteht, verdreifacht, so sind die sich ergebenden Zahlen im Allgemeinen auch ein Maass für die Beschwerung u. zw. wasserhaltigen Traubenzucker.

Obige 3 Leder enthalten nach dieser Methode:

Leder I	5,97	Proc.	Beschwerung
II	6,78	-	-
III	10,11 (?)	-	-

Stimmen die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen auf 1 Proc. überein, so kann man überzeugt sein, dass das Mittel aus beiden Zahlen die Beschwerung mit Traubenzucker auf mindestens  $\frac{1}{2}$  Proc. ausdrückt. Die Leder No. I und II wurden sonach bei Verbindung der Methode I und II beschwert mit 6,07 und 6,78 Proc.<sup>12)</sup>.

Bei No. III ergibt sich nach dieser Methode eine bedeutend höhere Beschwerungsziffer, welche, nachdem die Gerbart richtig erkannt wurde, nur davon herrühren kann, dass Syrup mit beträchtlich höherem Gehalte zur Verwendung gelangte. In diesem Falle kann man folgenden Weg einschlagen, den man übrigens, da er einfacher ist und schneller zum Ziele führt, bei allen zur Untersuchung gelangenden Ledern in Anwendung bringen kann.

III. Das Verfahren gründet sich auf folgende Thatsache: Invertirt man eine aus

<sup>12)</sup> Das Leder, das selbst beschwert wurde (II), hatte, auf gleichen Wassergehalt bezogen um 6,90 Proc. zugenommen.

No.	Gattung	Wasser- und Asche Proc.	Gehalt an Trauben- zucker Proc.	do. auf wasser- u. aschenfreie Substanz bezogen Proc.	Gehalt nach dem Invertiren		Anmerkung
					an Invert- zucker Proc.	do. auf wasser- u. aschenfreie Substanz bezogen Proc.	
1		14,48	32,86	38,42	86,37	100,99	
2		11,19	33,89	38,16	89,87	101,19	
3	Trauben- zuckersyrupe	16,20	49,58	59,16	83,54	99,69	Farblos, vollständig klar; beide Proben scheinen trotz verschiedenem Wassergehalte aus einer Fabrik zu stammen.
4 a	= Glucosen	14,17	51,53	60,04	85,73	99,88	Farblos, vollständig klar.
4 b		14,17	50,96	59,37	86,34	100,59	Schwach gelblich, etwas wenig getrübt.
5		15,07	53,08	62,50	85,21	100,33	Beinahe farblos; getrübt.
6	Fester Traubenzucker	10,95	71,70	80,52	88,94	99,88	

Der Aschengehalt sämmtlicher Proben schwankte von 0,27 Proc. bis 0,43 Proc.  
Das Mittel auf trockenen Invertzucker = 100,36 Proc.

festem Traubenzucker oder aus Traubenzuckersyrup hergestellte Lösung, bestimmt darin den Invertzucker ganz analog dem Traubenzucker mit Fehling'scher Lösung und rechnet auf wasser- und aschenfreie Substanz, so erhält man die Zahl 100, d. h. 100 Th. wasser- und aschenfreier Traubenzucker oder Traubenzuckersyrup mit einem beliebigen Gehalte an reinem Traubenzucker geben 100 Th. Invertzucker, eine Thatsache, die übrigens vorauszusehen war. In der Tabelle auf S. 686 habe ich die Resultate einer Anzahl Syrupe und eines festen Traubenzuckers des Handels zusammengestellt, woraus die Richtigkeit meiner Behauptung entnommen werden kann.

Bei der Ausführung dieser neuen Methode laugt man wie sonst 30 g Leder bez. 35 g gefettetes, vorher von Fett befreites Leder aus, versetzt 200 cc oder weniger der nicht filtrirten Lösung mit 20 cc Bleiessiglösung<sup>13)</sup>, womit man meistens zur Fällung des Gerbstoffes u. s. w. ausreicht und filtrirt durch sehr weiches Papier, oder in Ermangelung dessen durch Filterpapier, das man in der Faust zerknüllt, ohne Löcher zu reissen;

<sup>13)</sup> Bleiessig: 1 Th. Bleizucker und 1 Th. Bleiglätte feingerieben, mit 5 bis 6 Th. Wasser übergossen, in einer verkorkten Flasche an einem warmen Orte durch längere Zeit unter öfterem Schütteln stehen gelassen, bis Bodensatz ganz weiss. Das Klare kommt zur Verwendung.

Tabelle zur Umrechnung der gefundenen Kupfermenge auf Invertzucker.

Kupfer mg	Invertzucker mg																
50	26,0	89	46,3	128	67,0	167	88,1	206	109,6	245	131,8	284	154,3	323	177,5	362	201,0
51	26,5	90	46,9	129	67,6	168	88,6	207	110,2	246	132,3	285	154,8	324	178,1	363	201,6
52	27,1	91	47,4	130	68,1	169	89,2	208	110,8	247	132,9	286	155,4	325	178,7	364	202,2
53	27,6	92	47,9	131	68,6	170	89,7	209	111,4	248	133,5	287	156,0	326	179,3	365	202,8
54	28,1	93	48,4	132	69,2	171	90,3	210	111,9	249	134,1	288	156,6	327	179,9	366	203,5
55	28,6	94	48,9	133	69,7	172	90,8	211	112,5	250	134,6	289	157,2	328	180,5	367	204,2
56	29,2	95	49,5	134	70,3	173	91,4	212	113,0	251	135,2	290	157,8	329	181,1	368	204,9
57	29,7	96	50,0	135	70,8	174	91,9	213	113,6	252	135,8	291	158,4	330	181,7	369	205,5
58	30,2	97	50,5	136	71,3	175	92,4	214	114,2	253	136,4	292	159,0	331	182,3	370	206,1
59	30,7	98	51,1	137	71,9	176	93,0	215	114,7	254	136,9	293	159,6	332	182,9	371	206,7
60	31,2	99	51,6	138	72,4	177	93,5	216	115,3	255	137,5	294	160,2	333	183,5	372	207,3
61	31,8	100	52,1	139	72,9	178	94,1	217	115,8	256	138,1	295	160,8	334	184,1	373	208,0
62	32,3	101	52,7	140	73,5	179	94,6	218	116,4	257	138,7	296	161,4	335	184,7	374	208,6
63	32,8	102	53,2	141	74,0	180	95,2	219	117,0	258	139,2	297	162,0	336	185,3	375	209,3
64	33,3	103	53,7	142	74,5	181	95,7	220	117,5	259	139,8	298	162,6	337	185,9	376	209,9
65	33,8	104	54,3	143	75,0	182	96,2	221	118,1	260	140,3	299	163,2	338	186,6	377	210,5
66	34,4	105	54,8	144	75,6	183	96,8	222	118,7	261	140,9	300	163,8	339	187,2	378	211,1
67	34,9	106	55,3	145	76,1	184	97,3	223	119,2	262	141,5	301	164,4	340	187,8	379	211,8
68	35,4	107	55,8	146	76,6	185	97,9	224	119,8	263	142,1	302	165,0	341	188,4	380	212,4
69	35,9	108	56,4	147	77,2	186	98,4	225	120,3	264	142,6	303	165,5	342	189,0	381	213,0
70	36,5	109	56,9	148	77,7	187	99,0	226	120,9	265	143,2	304	166,1	343	189,6	382	213,6
71	37,0	110	57,4	149	78,3	188	99,5	227	121,5	266	143,8	305	166,7	344	190,2	383	214,3
72	37,5	111	58,0	150	78,8	189	100,0	228	122,0	267	144,4	306	167,3	345	190,8	384	214,9
73	38,0	112	58,5	151	79,3	190	100,6	229	122,6	268	144,9	307	167,9	346	191,4	385	215,5
74	38,5	113	59,0	152	79,9	191	101,1	230	123,2	269	145,5	308	168,5	347	192,0	386	216,1
75	39,1	114	59,6	153	80,5	192	101,7	231	123,7	270	146,1	309	169,1	348	192,6	387	216,7
76	39,6	115	60,1	154	81,0	193	102,2	232	124,3	271	146,7	310	169,7	349	193,2	388	217,3
77	40,1	116	60,6	155	81,6	194	102,8	233	124,8	272	147,2	311	170,3	350	193,8	389	218,0
78	40,6	117	61,2	156	82,1	195	103,3	234	125,4	273	147,8	312	170,9	351	194,4	390	218,6
79	41,1	118	61,7	157	82,7	196	103,9	235	126,0	274	148,4	313	171,5	352	195,0	391	219,2
80	41,7	119	62,2	158	83,2	197	104,5	236	126,6	275	149,0	314	172,1	353	195,6	392	219,8
81	42,2	120	62,8	159	83,7	198	105,1	237	127,2	276	149,5	315	172,7	354	196,2	393	220,4
82	42,7	121	63,3	160	84,3	199	105,6	238	127,7	277	150,1	316	173,3	355	196,8	394	221,0
83	43,2	122	63,8	161	84,8	200	106,2	239	128,3	278	150,7	317	173,9	356	197,4	395	221,6
84	43,7	123	64,4	162	85,4	201	106,8	240	129,0	279	151,3	318	174,5	357	198,0	396	222,3
85	44,3	124	64,9	163	85,9	202	107,4	241	129,5	280	151,9	319	175,1	358	198,6	397	222,9
86	44,8	125	65,4	164	86,5	203	108,0	242	130,0	281	152,5	320	175,7	359	199,2	398	223,5
87	45,3	126	66,0	165	87,0	204	108,5	243	130,6	282	153,1	321	176,3	360	199,8	399	224,2
88	45,8	127	66,5	166	87,5	205	109,1	244	131,2	283	153,7	322	176,9	361	200,4	400	224,9

Die in obiger Tabelle 0,050 bis 0,095 g Kupfer entsprechenden Mengen Invertzucker d. i. 0,0260 bis 0,0495 g wurden unter der Annahme berechnet, dass das von Meissl als erstes angegebene Verhältniss 0,096 g Kupfer = 0,050 g Invertzucker auch für weniger als 0,096 g Kupfer gültig ist. — Die Tabelle reicht, wenn die früher angegebenen Verhältnisse bei der Untersuchung beschwerter Leder eingehalten wurden, von 1,73 Th. bis 14,99 Th. trockenem Invertzucker in 100 Th. Leder, genügt somit in allen Fällen.

150 cc dieses Filtrates werden mit 20 cc einer 10 proc.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zur Ausfällung

an einigen Lederproben die entsprechenden Zahlen.

	Hauptsächlich gegerbt mit	Gesamt-Auswasch- verlust: Organische Stoffe	Davon durch Magnesiumoxyd nicht fällbare Stoffe	Diese reduzieren Fehling'sche Lösung auf Traubenzucker gerechnet	Nach dem Invertiren reduzieren dieselben Fehling'sche Lösung auf Invertzucker gerechnet
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1		4,23	1,97	0,32	0,60
2	Fichtenrinde	5,02	1,98	0,37	0,68
3		7,10	3,59	0,61	1,11
4	Eichenrinde	8,13	2,84	0,45	0,78
5		11,75	3,81	0,54	0,97
6	Valonea, Knopfern,	12,48	4,53	0,58	1,07
7	Angerbung: Fichten- rinde	13,06	5,17	0,84	1,28
8		16,65	6,13	1,17	1,73
9	Quebrachoholz	9,63	1,89	—	0,22
10		9,96	2,04	—	0,35

des überschüssigen Bleies versetzt 15 Minuten stehen gelassen und filtrirt. Zu 50 cc des bleifreien Filtrates gibt man 3,75 cc einer Salzsäure von der Dichte 1,125 und kocht gelinde am Rückflusskühler während 2 Stunden<sup>14)</sup>; mit einer stärkeren Ätnatronlösung, die auf die verwendete HCl gestellt ist, wird diese abgestumpft, die Flüssigkeit darf jedoch nicht alkalisch, kann dagegen schwach sauer sein. Man bringt in einen 100 cc-Kolben, kühlt ab, füllt zur Marke auf und reducirt 50 cc der erforderlichenfalls filtrirten invertirten Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung wie früher, das ausgeschiedene und gut gewaschene  $\text{Cu}_2\text{O}$  wird getrocknet und in einem Porzellantiegel direct eingeäschert, nach dem Abkühlen mit 2 bis 3 Tropfen conc.  $\text{HNO}_3$  betupft, diese durch gelindes Erwärmen vertrieben und nochmals stark gegliüht. Durch Umrechnung (Factor 0,7975) des gewogenen  $\text{CuO}$  in  $\text{Cu}$  und Bestimmung des diesem entsprechenden Invertzuckers nach der Tabelle von Meissl hat man die Menge Invertzucker, die einer ganz gleichen Menge wasserfreien Traubenzuckers im untersuchten Leder entspricht. Um direct aus der Tabelle die einer bestimmten Kupfermenge entsprechende Invertzuckermenge entnehmen zu können, habe ich nach den Meissl'schen Angaben die der Allihn'schen Zusammenstellung für Traubenzucker ähnliche Tabelle berechnet (S. 687).

Behandelt man einen Auszug von Leder, das nicht beschwert ist, auf gleiche Weise und reducirt auch 50 cc des Filtrates, von dem man 50 cc der Inversion zugeführt hat, so zeigt es sich, dass nach der Inversion die Zuckermenge ebenfalls zugenommen hat, doch bleibt diese Zunahme innerhalb kleiner Grenzen. Folgende Zusammenstellung zeigt

<sup>14)</sup> Vgl. Böckmann Bd. II S. 533 und 397. — Selbstverständlich kann man auch 50 cc des Magnesiafiltrates invertiren; das gefällte  $\text{Cu}_2\text{O}$  muss aber sodann wie in II behandelt werden.

Wenn es nach den wenigen Zahlen gestattet ist, gleich einem früheren Vorgange zu berechnen, wie viel 100 Th. von  $\text{MgO}$  nicht fällbaren Stoffen Invertzucker entsprechen, so finden wir, dass auf 100 Th. von  $\text{MgO}$  nicht fällbarer Körper im Mittel

Bei Fichtengerbung 33 Th. Invertzucker  
- Eichengerbung 26 -  
- Valoneagerbung 26 -  
- Quebrachogerbung 14,5 -

kommen.

Die bereits einige Male erwähnten 3 Lederproben ergaben wasserfreien Invertzucker.

Leder I 5,74 Proc.  
- II 6,73 -  
- III 6,64 -

In diesen Angaben sind die natürlichen Invertzuckermengen enthalten; zieht man diese ab und rechnet dagegen auf wasserhaltige Substanz (Wassergehalt der entsprechenden Leder), so findet man bei Leder,

I 5,85 Proc.  
II 7,13 -  
III 7,02 -

welche mit den trockenen Gesamt-Invertzuckermengen nahezu gleich sind, woraus sich ergibt, dass man im Allgemeinen diese als Mass der Beschwerung betrachten kann<sup>15)</sup>. Zur besseren Übersicht stelle ich folgende Zahlen der 3 Methoden zusammen:

<sup>15)</sup> Dass es ganz richtig ist, auf Invertzucker (= Traubenzucker) vom Wassergehalte des betreffenden Leders zu rechnen, zeigen folgende zwei kleinen Versuche: 4,209 g Syrup, Wassergehalt = 14,17 Proc. (No. 1), und 4,398 g, Wassergehalt = 11,19 Proc. (No. 2), blieben in Glasschalen, deren Boden von 6 cm Durchmesser davon bedeckt war, lose bedeckt, nur gegen Staub geschützt, stehen. Nach 9 Tagen wog No. 1 = 4,208 g, No. 2 = 4,420 g; nach weiteren 12 Tagen war das Gewicht von No. 1 = 4,201, hatte somit um 0,008 g = 0,19 Proc. abgenommen, von No. 2 = 4,427, hatte um 0,029 g = 0,66 Proc. zugenommen. Die Proben trockneten nicht nur nicht aus, sondern die mit dem geringeren Wassergehalt nahm sogar zu.

Fichtengerbung			
Methode:	I.	II.	III.
Leder I.	6,16 Proc.	5,97 Proc.	5,74 Proc. bez. 5,85 Proc.
- II.	6,77	6,78	6,73
(bei II thatsächlich vorhanden 6,90 Proc.)			

Eichengerbung			
Methode:	I.	II.	III.
Leder III.	6,98 Proc.	10,11 (?) Proc.	6,64 Proc. bez. 7,02 Proc.

Schliesslich will ich darauf hinweisen, dass man bei der Methode II weniger Zucker findet wie bei III, indem durch das MgO eine kleine Menge von Zucker mit niedrigerissen wird<sup>16)</sup>, wie folgende Zahlen zeigen:

Nach Magnesiamethode	Nach Bleiessigmethode
Proc.	Proc.
Valoneaterzen . . . . .	0,58 Traubenz.
- . . . . .	1,17 -
Beschwertes Leder 2,72	1,34 -
Nach der Inversion 7,36 Invertz.	2,98 -
Eichenholz-Extract 3,41 Traubenz.	7,45 Invertz.
Nach der Inversion 6,14 Invertz.	3,88 Traubenz.
	6,55 Invertz.

Die Zusammensetzung dieses Extractes war:

Gerbende Substanzen =	24,40
Nichtgerbstoffe . . . . . =	16,15
Wasser . . . . . =	57,89
Asche . . . . . =	1,04
Unlösliches . . . . . =	0,52

Wien, Laboratorium der k. k. Versuchsanstalt für Lederindustrie, October 1892.

## Über Erdnussgrütze, ein neues fett- und stickstoffreiches Nährmittel.

Von

Dr. H. Noerdlinger.

Herr Professor J. König<sup>1)</sup> hat an der Hand zahlreicher Analysen des Mehles und der daraus hergestellten Backwaaren auf die nach meinem Verfahren durch theilweise Entfettung, Reinigung, Vermahlung u. s. w. aus den Früchten der Arachis hypogaea bez. aus den bei der Ölgewinnung als Nebenproduct erhaltenen Erdnussrückständen hergestellten Erdnussbackmehle oder Proteïnmehle aufmerksam gemacht und dabei hervorgehoben, „dass diese Präparate wegen ihres hohen Gehalts an Proteïn und Fett um so mehr Beachtung verdienten, als dies gerade die Nährstoffe sind, welche der ärmsten Volksklasse bei vorwiegendem Kartoffelgenuss besonders abgehen“. Neuerdings hat Dr. H. Spindler (S. 607 d. Z.) diese Prä-

<sup>16)</sup> Vgl. Böckmann Bd. II S. 558.

<sup>1)</sup> Die Brotfrage, Denkschrift, erschienen in einer Reihe landwirtschaftlicher Tagesblätter, Sommer 1892.

parate in ähnlich günstiger Weise wie König beurtheilt.

Nachdem die Frage der Herstellung von Mehlen und Backwaaren aus der Arachis hypogaea in befriedigender Weise gelöst worden war, lag es nahe, zu versuchen, ob sich nicht auch aus dieser gehaltreichsten, den Leguminosen ähnlichen Frucht Präparate zur Bereitung von Suppen und anderen Speisen gewinnen liessen, welche den Leguminosen, besonders der Sojabohne an Nährhaftigkeit gleich kämen.

Bis jetzt galt die Sojabohne, für das proteinreichste pflanzliche Nahrungsmittel und ihr Anbau wurde in den letzten Jahren warm empfohlen. König sagt<sup>2)</sup>: durch den hohen Fettgehalt, „verbunden mit einem hohen Proteïngehalt, stellt sich die Sojabohne weit über die bis jetzt gebräuchlichen Leguminosearten“. Auch Uffelmann äussert sich in diesem Sinne<sup>3)</sup>. Im Hinblick darauf musste das aus der Arachis hypogaea herzustellende Präparat neben einem billigen Preis grosse Schmackhaftigkeit und mindestens denselben Fett- und Proteïngehalt wie die Sojabohne besitzen, um mit dieser in Concurrenz zu treten, und es gelang in der That, ohne grosse Schwierigkeiten ein wohlschmeckendes, leicht zuzubereitendes Präparat herzustellen, welches neben einem etwas höheren Fettgehalt nahezu um die Hälfte mehr Proteïn enthält, als die Sojabohne und dabei den Vorzug eines äusserst billigen Preises besitzt.

Dieses proteinreiche Product besteht aus kleinen, linsen- bis erbsengrossen, meist länglichen Stückchen von gelblichweisser Farbe, ist auch in rohem Zustand schmackhaft und besitzt im Mittel folgende Zusammensetzung:

Wasser	Asche	Fett	Stickstoff- substanz	Stickstoffreie Extractstoffe	Roh- faser
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
6,54	3,87	19,37	47,26	19,06	3,90

Es wird dargestellt aus den feinsten Sorten der afrikanischen Erdnuss, welche zunächst sorgfältig gereinigt und einmal befuß partieller Entfettung kalt ausgepresst wird. Dabei resultirt Tafelöl bester Qualität, während das Pressgut nochmals einer Reinigung unterworfen, hierauf geröstet und sortirt wird.

Nach seiner Herkunft nenne ich dieses neue grützenartige Product „Erdnussgrütze“. Folgende Tabelle zeigt den Gehalt der Leguminosen und der Erdnussgrütze.

<sup>2)</sup> Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, II. Aufl., Bd. II S. 573.

<sup>3)</sup> Handbuch der Hygiene, I. Hälfte S. 227.