

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 25.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

H. Wislicenus: Versuche zur Gerbstoffbestimmung ohne Hauptpulver 801.

W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903 810.

F. Dupré: Zur Titerbestimmung von Chamäleonlösungen durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard 815.

## Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung 817; — Brennstoffe; feste und gasförmige 818; — Zuckerindustrie; — Gärungsgewerbe 819; — Fette, fette Öle und Seifen 820; — Ätherische Öle und Riechstoffe 821; — Faser- und Spinnstoffe 823.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Chicago 823; — Serbien; — Japan; — Das Patentwesen in Österreich 825; — Zuckerausfuhr im April 1904; — Leipzig; — Handels-Notizen 826; — Personal-Notizen; — Dividenden 827; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentliste 828.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen (Ortsgruppe Dresden), H. Fischer: Holzverkohlungsindustrie der Neuzeit 831; — Mitgliederverzeichnis 832.

## Versuche zur Gerbstoffbestimmung ohne Hauptpulver.

Von H. WISLICENUS.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Forstakademie Tharandt.)

Die Anforderungen der Praxis an die Gerbmaterianalyse scheinen einstweilen die Grenzen des Möglichen überschritten zu haben. Die Unvollkommenheiten der üblichen Methode haben zu scharfer Kritik von industrieller Seite, andererseits aber auch zu außergewöhnlich enggefaßten Ausführungsvorschriften für die Hauptpulvermethode in den Vereinbarungen des „Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker“ Anlaß gegeben. An dem Zustandekommen jener bisher besten Vorschriften sind in erster Linie H. R. Procter und J. Paeßler durch Aufdeckung mancher Fehlerquellen und Einführung von Verhütungsmaßnahmen beteiligt. Gegenüber der neuerlichen Kritik P. Guldens<sup>1)</sup> hat nun J. Paeßler<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß die peinlichste Einhaltung der minutiösen Vorschriften zuverlässige Analysenzahlen liefern kann, aber gleichzeitig zugeben, daß doch noch Mängel bestehen, und eine engere Fassung der bestehenden Vorschriften für die Hauptpulvermethode erforderlich wird, wenn weiter die Differenzen beim Handel von Gerbmaterianalysen ausgeschlossen sein sollen.

Die Mängel beginnen — abgesehen von der Probeziehung — m. E. schon bei den Trockensubstanzbestimmungen, die bei Gerbmaterianalysen infolge der Oxydierbarkeit der Gerbstoffe durch die erhitzte Luft des Trockenschrankes mehr als bei anderen minder oxydablen Pflanzenmaterialien Fehler verursachen muß<sup>3)</sup>. Weiterhin machen sich solche Fehlerquellen bei der Extraktion und nach Paeßler<sup>4)</sup> bei der unumgänglichen Filtration getrühter Wasserauszüge infolge der Adsorption im Filtrierpapier sehr störend bemerkbar. Bei der Hauptpulvermethode verursachen schließlich aber die Eigentümlichkeiten des Hauptpulvers als quantitatives Reagens (— Ungleichheiten in der Beschaffenheit des ursprünglichen Hautmaterials und in der Herstellung des Hauptpulvers, langsame Adsorption und Wiederlöslichwerden durch Quellungs- und Fäulniswirkungen u. a. m. —) einige besondere Unannehmlichkeiten, die dieses eigentlich naturgemäß gegebene Mittel zur Bestimmung der „gerbenden Substanz“ immer noch zum „Sorgenkind der Gerbereichemiker“ machen, wie Paeßler sehr treffend sagt. Das ist wiederum der Anlaß für zahlreiche Versuche,

<sup>3)</sup> Über derartige einfache Grundlagen der genauen Pflanzenanalyse, zunächst über Trockensubstanzbestimmung in heizbaren Vakuumexsikkatoren, werde ich mich an anderer Stelle noch äußern. Vgl. auch diese Z. 1902, sowie Landw. Vers.-Stat. 59, 411.

<sup>4)</sup> Günthers Gerber-Ztg. 1899, Nr. 116, 117; 1900, Nr. 132, 135.

<sup>1)</sup> Diese Z. 1904, 3.

<sup>2)</sup> Dasselbst 1904, 449.

Ersatzstoffe für das Hautpulver zu finden, geworden. So hat u. a. im hiesigen Laboratorium W. Schmitz-Dumont<sup>5)</sup> Versuche mit Formaldehydgelatine in Mischung mit Filtrierpapier mit guten Zahlenergebnissen ausgeführt zu einer Zeit, als die durch v. Schroeder in Tharandt begründete Versuchsstation für Gerbereichemie noch nicht in die neugegründete Freiburger Anstalt übergegangen war. Aber dieses Material hatte die gleichen Nachteile wie Hautpulver, d. h. die Herstellung gelang nicht gleichmäßig, und auch die Formaldehydgelatine wurde leicht in geringem Grade löslich. Nach einer mündlichen Mitteilung des Herrn Dr. Körner in Freiberg ist er mit erfolgversprechenden Versuchen beschäftigt, das Kasein an die Stelle des Hautpulvers zu setzen. Formaldehydkasein würde sich vielleicht als besonders geeignet erweisen. Paeßler berichtete vor einiger Zeit über seine erfolglosen Versuche mit Eisenhydroxyd, die er auf Anregung von Cochenhausens ausführte. Mir scheint es, als wenn die Ursache dieses Mißerfolges einerseits in der relativ stark basischen Natur, andererseits in der stets ungeeigneten äußeren Struktur (Oberflächenentwicklung) der angewendeten, überhaupt aller gefällten Hydroxyde und Oxyde zu suchen sei.

Ich habe vor 7 Jahren die ersten Proben mit einem eigenartigen Tonerdematerial angestellt und nur gelegentlich die Versuche weiter verfolgt, möchte sie aber nunmehr im Hinblick auf die weiteren Vereinbarungen mitteilen, weil dieses anorganische Substrat, das man stets in gleichmäßiger Beschaffenheit leicht und rasch herstellen kann, eine Reihe von Vereinfachungen, ja selbst eine direkte Gerbstoffbestimmung zu ermöglichen verspricht, wenn die weitere Ausarbeitung der Technik des Verfahrens meine bisherigen Ergebnisse bestätigen wird. Es handelt sich nicht um eine Wiederholung der ehemaligen erfolglosen Versuche mit ungeeigneten Formen der Tonerde und anderen Metalloxyden<sup>6)</sup>. Das Material ist das äußerst lockere Aluminiumhydrat und das daraus gewonnene poröse Oxyd, welches ich aus metallischem Aluminium (Aluminiumgriß der A.-G. Neuhausen) durch Kontakt mit Spuren von Quecksilber erhalte, wie ich<sup>7)</sup> dies früher gemeinschaftlich mit L. Kaufmann und später noch genauer<sup>8)</sup> für die Reduktion in neutraler Lösung angegeben habe. Besonders geeignete Herstellungsarten gebe ich weiter unten noch an.

Die Oxyde und Hydrate des Aluminiums haben zunächst in chemischer Hinsicht gewisse Ähnlichkeiten mit der Natur der Hautsubstanz. Beide sind als „amphotere“ Stoffe<sup>9)</sup> von vorwiegend schwach basischer, andeutungsweise aber gelegentlich auch saurer Natur anzusehen. Das von Paeßler ausprobierte Eisenhydroxyd ist nach Schneider<sup>10)</sup> sehr viel stärker basisch als Aluminiumhydroxyd und schon deshalb ungeeignet. Auch bei den früheren Versuchen mit Metalloxyden, Tonerdepräparaten und mit Metallsalzfällungen der Gerbstoffe zur Ermittlung der gerbenden Substanz hat man offenbar den Einfluß, den die Struktur des Substrates (Hautgewebe und das neue Fällungsreagens) bei der Fällung von Gerbstoffen, vielleicht unterstützt durch chemische Wirkungen, äußert, übersehen. So viel aus den bisherigen Studien über das Wesen des Gerbvorganges sich jetzt erkennen läßt, hat die physikalische Theorie der Lederbildung (Knapp, v. Schroeder-Paeßler, Körner) unbedingt den Vorrang vor der älteren chemischen (Münz), und die theoretischen Anschauungen sind neuerdings besonders durch die wertvollen physikalisch-chemischen Studien Körners<sup>11)</sup> wesentlich vertieft, aber noch nicht völlig aufgeklärt, vermutlich weil es sich doch nicht um einheitliche Vorgänge handelt, sondern wahrscheinlich auf eine Kombination der Wirkung rein chemischer Kräfte der amphoteren Hautsubstanz (Absorption) und vorherrschender Oberflächenäußerungen infolge der Struktur der natürlich gewachsenen Haut (Adsorption) hinausläuft. Vermutlich sind übrigens auch die höchst bedeutungsvollen, neuerdings hervortretenden Studien<sup>12)</sup> über die gegenseitige Wirkung entgegengesetzter Kolloide — also auch (elektro-)chemische Erscheinungen — berufen, hier klärend einzugreifen.

Jedesfalls ist hier aber in erster Linie die Oberfläche entscheidend. Wenn man nun die Oberfläche eines trockenen Aluminiumoxyd-(hydrat)-pulvers außerordentlich vergrößert, so wird seine Ähnlichkeit mit der Hautsubstanz nicht nur auf die chemische Natur beschränkt bleiben, sondern auch die Adsorptionswirkungen müssen ähnlich hervortreten, wie bei der natürlich gewachsenen Haut, die bekanntlich ihre Adsorptionskraft mit Verlust der lockeren Zellstruktur beim

<sup>5)</sup> Bredig, Z. f. Elektrochem. 1899 und Z. physikal. Chem., Jubelband für Van't Hoff 1899, 259. — Winkelblech, Z. physikal. Chem. 36, 546. — Hantzsch, Z. anorg. Chem. 30, 289 u. Berl. Berichte 37, 289.

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. 257, 378.

<sup>11)</sup> Jahresberichte der Deutschen Gerberschule zu Freiberg 10, 11, 14.

<sup>12)</sup> Vgl. Bilz, Berl. Berichte 37, 1095.

<sup>5)</sup> Z. öff. Chem. 1897, Heft 12.

<sup>6)</sup> Günthers Gerber-Ztg. 1900, Nr. 141, 142.

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 28, 1323.

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 28, 1983 u. 29, 494; J. prakt. Chem. 1896.

Trocknen und Schrumpfen und auch beim Löslichwerden mehr und mehr einbüßt, das ist ja auch bei der Überführung der organischen Zellulosegewebe in strukturlöse chemisch abgeschiedene Zellulose (aus Viskose, aus Kupferoxydammoniak usw.) oder bei frischem Platinschwamm gegenüber geglühtem zu beobachten<sup>13)</sup>. Das Aluminiumhydroxyd, welches bei geeignetem Kontakt mit Quecksilber schon an feuchter Luft rasch hervorwächst, besitzt eine ungeheuere Oberfläche und eine eigentümliche mizellare Beschaffenheit. Unter dem Mikroskop nimmt es sich aus wie gequollene Stärke oder anorganische Kolloide. Es unterscheidet sich sehr bedeutend von gefälligtem Aluminiumhydroxyd.

Ich habe zum Vergleich ein feinpulveriges, reines Präparat von E. Merck herangezogen, welches durch Fällung aus Natriumaluminat mit Salmiak gewonnen wird.

Nach einer annäherungsweise Vergleichsbestimmung der Raumgewichte wogen:

100 ccm $\text{Al}(\text{OH})_3$ v. E. Merck,	64,3 g
100 „ meines $\text{Al}(\text{OH})_3$ , lufttrocken	39,3 g
100 „ „ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , „	31,9 g
100 „ „ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , geglüht	28,3 g

Das Pulver war im Wägegläschen durch Aufstoßen des Gläschens auf den Tisch so lange unter Nachfüllen bis zum Rande zusammengeklopft, bis keine Volumenverminderung mehr zu beobachten war.

Hydrat und Oxyd sind außerordentlich hygroskopisch, ersteres aber nicht exsikkatorbeständig, so daß das Hydrat überhaupt nicht genau, das Oxyd aber in geglühtem Zustand exsikkatortrocken nur im geschlossenen Wägegläschen wägbare ist. Das hindert jedoch keineswegs ihre Anwendung zur Gerbstoffbestimmung. Bei starkem Glühen wird die Hygroskopizität des Oxydes geringer<sup>14)</sup>, ohne daß die Adsorptionsfähigkeit schwindet. Ganz eigentümlich geht die Entwässerung des hydratischen Pulvers vor sich. Die Wasserabgabe erfolgt anfangs mit Bewegungen des feinen Pulvers, die zuerst den Eindruck einer kochenden Flüssigkeit hervorrufen, später aber Kraterbildung mit Eruptionen nachahmen. Ähnliche Erscheinungen sind beim Brennen des Gipses bekannt und werden in der Praxis direkt als das „Kochen des Gipses“ bezeichnet.

Die stufenweise Entwässerung geht so vor sich, daß die lufttrockene Substanz im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure mit dem hygroskopischen Wasser nahezu zwei Moleküle Hydratwasser [auf  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  berechnet] unter Bildung verschiedener Halb-

hydrate abgibt. Bei 105° entweichen diese zwei Moleküle erst vollkommen, während das letzte Molekül erst bei scharfem Glühen entfernt wird. Der Exsikkatorverlust betrug nach Bestimmungen, die ich Herrn Dr. F. Schroeder verdanke, 32,86%, während bei 105° im Trockenschrank 34,24, bzw. 34,75%, und beim Glühen 48,82, bzw. 49,20 und 49,18% Wasser abgegeben wurden. Für  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ergaben sich rechnerisch 34,62% Wasser. Demnach sind wenigstens 14,5% Wasser in dem an der Luft staubtrocken erscheinenden Pulver adsorbiert. Weniger sorgfältig bereitete hydratische Pulver gaben 21—25% Exsikkatorverlust und 33—34% Gesamtglühverlust. Von wasserlöslichen Substanzen, die etwa von der Herstellung aus Aluminium mit (sehr wenig) Quecksilberchlorid in dem Pulver zu vermuten wären, enthält das Material nur äußerst wenig. Herr Dr. Schroeder erhielt beim Stehen mit 500 ccm kalten Wassers über Nacht:

aus 7,6 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ Abdampf- und Glührückstand des Filtrates	aus 5 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ aus dem Filtrate
0,0040 g = 0,052 %	0,0053 g = 0,106 %
0,0030 g = 0,04 %	0,0022 g = 0,044 %

Qualitativ waren in dem wasserlöslichen Teil Al und Spuren von Fe erkennbar, die wahrscheinlich auf Aluminiumchlorid (und Eisenchlorid), kaum aber auf Quellung und Wasserlöslichkeit des ursprünglichen Aluminiumhydroxydes hinweisen. Diese Spuren wasserlöslicher Substanzen, die für 100 ccm und etwa 3 g Pulver an und für sich keine Rolle mehr spielen, haben auf die Analyse um so weniger Einfluß, als sie selbst mit Gerbstoffen unlösliche Tannate bilden. Auch das Silicium, das im technischen Aluminium in geringer Menge gefunden wird, und das Quecksilber sind vollkommen bedeutungslos. Das Material entspricht strengen Ansprüchen an Reinheit und Gleichmäßigkeit. Nach zwei Quecksilberbestimmungen des Herrn Dr. Schroeder waren im ganzen (als Metall oder Chlorid) 0,19, bzw. 0,18% Hg, also recht geringe Mengen in das Pulver übergegangen. Der größte Teil haftet dagegen an dem Metallrückstand. Das oxydische Substrat ist natürlich vollkommen rein, weil beim Glühen sowohl die Spuren von Quecksilber, von Sublimat und Aluminiumchlorid verflüchtigt bzw. zerlegt werden. Die Analogie mit der Haut äußert sich nun bei beiden Pulvern in der Aufnahme von Tannin, Gerbstoffen, Gallussäure, Traubenzucker und Rohrzucker. Während beispielsweise Eisenhydroxyd<sup>15)</sup> die beiden letzteren in geringer Menge aufnimmt und festhält, tun das weder Hautpulver<sup>15)</sup>,

<sup>13)</sup> Diese Z. 1901, 1294.

<sup>14)</sup> Vgl. Croß, Jahresber. f. Chem. 1879, 179, u. Müller-Erbach, daselbst 1886, 87.

<sup>15)</sup> Vgl. Paefler, Günthers Gerber-Ztg. 1900, Nr. 141, 142.

noch meine Tonerdepräparate. Bei diesen läßt sich das mit aller Schärfe ohne weiteres qualitativ feststellen.

Wenn man Traubenzuckerlösung oder Rohrzuckerlösung mit dem oxydischen Substrat mehrfach schüttelt, 12 Stunden absetzen läßt, an der Saugpumpe filtriert und mehrmals mit Wasser auswäscht, so läßt der gewaschene Rückstand beim Verglühen auf dem Platinblech in der rein weißen Masse keine Spur von Verkohlungen erkennen, wie sie andererseits außerordentlich scharf sichtbar wird, wenn man nur einige Tropfen einer dünnen Zuckerlösung wieder zugibt und verglüht. Eine etwas bräunlich gefärbte Traubenzuckerlösung gab nur eine minimale Spur der färbenden Substanz, aber keinen Zucker, an das Pulver ab. Ihre Menge war aber so gering, daß Kohlebildung nicht sichtbar wurde.

In dieser Hinsicht können also keine Bedenken aufkommen. Es zeigte sich aber auch weiter, daß reine Gallussäure von dem Pulver zwar adsorbiert wird, aber unvollständig wie durch Haut. Während 2,5 g Tannin durch weniger als 10 g bis zum Verschwinden der Eisenreaktion aus dünner Lösung rasch aufgenommen wurden, gab ebensoviel Gallussäure beim Durchschütteln mit 30 g eine noch fast unverändert starke Eisenreaktion im Filtrat. Die Adsorption ist dann auch quantitativ verfolgt worden, wie weiter unten angegeben ist.

Beide, äußerst feinpulverige Präparate nehmen wie Tannin alle Gerbstoffe aus wässriger Lösung sehr rasch bis zum völligen Verschwinden der Eisenreaktion auf, das höchst poröse Oxyd kaum weniger als das Hydrat, beide aber unvergleichlich besser, als das kaum absorbierende gefällte Aluminiumhydroxyd von E. Merck. Das weist also mit aller Sicherheit auf eine starke Betätigung der Oberflächenwirkung hin. Dennoch ist in der Gerbstoffaufnahme eine „selektive“ Adsorption erkennbar, d. h. eine Adsorption, die doch in gewissem Grade von der chemischen Natur, wie bei der Haut, mitbestimmt wird. Eine einfache Adsorption, wie sie in weit geringerem Grade andere vom natürlichen Wachstum her mit Gewebestruktur versehene Substanzen (wie Zellulosefaser, Holzkohle, gereinigte und ausgeglühte Kieselgur, Getreidekieselsäure) ausüben oder sonst lockere poröse Substanzen (wie Magnesiumsilikat, sog. Krosigsches Pulver) Tonerdesilikate (Argilla, Bolus alba, leichte gefällte Kieselsäure oder Zellulose-tetracetat) ist hier nicht allein entscheidend. Haut, natürliche Seide, Gelatine, meine Tonerde wirken anders. Wie die Haut, so scheint letzteres Präparat

aus einem Gemisch von Gerbstoffen und Gallussäure kaum oder weit weniger Gallussäure aufzunehmen, als aus reiner Gallussäurelösung<sup>17)</sup>. Die adsorbierte Gallussäure ist übrigens schon durch kaltes Wasser bis auf einen minimalen Rest auswaschbar, genau wie eine solche „Entgerbung“ bei der mit Gallussäure gegerbten Haut bekannt ist.

Wie die Haut bei der Lederbildung in geringem Grade neben Gerbstoffen auch eigentliche Nichtgerbstoffe aus den Wasserextrakten der Gerbmaterien (Gerbbrihen) aufnimmt [— Gallussäure, Pektinstoffe, Farbstoffe (Phlobaphene), Säuren und Zucker —], und wie diese mit Ausnahme der Phlobaphene wieder auswaschbar sind, so zeigen dies meine Präparate, aber hier äußert sich ein quantitativer Unterschied.

Zucker und Gallussäure finden sich im direkt ablaufenden Filtrat vom  $Al_2O_3$  nicht vollkommen. Wenn man aber auswäscht, so bleibt vom Zucker keine Spur, von Gallussäure eine je nach kürzerem oder längerem Stehen kleinere oder größere Menge von chemisch gebundener Gallussäure zurück (— beobachtet bis 0,075 g auf 1 g  $Al_2O_3$  —). Ob sich dieser Umstand benutzen läßt, um in sehr einfacher Weise jene für die Gerbung bekanntlich nicht wertlosen, sondern wichtigen „hautschwellenden Stoffe“ neben den wirklich gerbenden Stoffen zu ermitteln, ist noch festzustellen. Ebenso ist die Frage noch offen, ob in Gegenwart von Gerbsäuren die Gallussäure nicht weit weniger aufgenommen wird, als aus reiner Gallussäurelösung.

Mit Gerbstoffen und Phlobaphen beladen, haben die Pulver vollkommen das Aussehen von Lederpulver der entsprechenden Gerbung. Mit Tannin erhält man ein nur wenig gefärbtes, gelblich bis grünlichgraues, mit Eichen-gerbstoff u. a. lederfarbene Pulver. Gerbstoffe werden weder durch kaltes, noch durch heißes Wasser aus den Pulvern herausgewaschen.

(Um eine kurze Bezeichnung für diese lederartigen Adsorptionsprodukte zu haben, will ich sie im folgenden im Anklang an die technische Bezeichnung „Tannal“ für Aluminiumtannat „Tannalithe“ (— früher habe ich sie gelegentlich „Tannosite“ genannt —) nennen.)

Aus alledem geht hervor, daß es sich selbst bei nicht völliger Übereinstimmung der Analysenzahlen mit solchen von der Hautpulvermethode verlohnt, die Versuche zur Anwendung dieser porösen Tonerde für die Ermittlung der gerbenden Substanz weiterzuführen und auch die weiteren theoretischen und praktischen Eigenschaften jener Tannalithe

<sup>17)</sup> Vgl. Paeßler, l. c.

durchzuprüfen. Das anorganische Substrat gestattet eine unmittelbare Gerbstoffbestimmung durch direkte Wägung und nochmals durch Ausbrennen des aufgenommenen Gerbstoffes. Beim Ausbrennen bietet allerdings die eruptive Zersetzung des Tannalithes, die jedoch mit viel weniger heftigen Kratereruptionen als beim reinen Hydrat verläuft, eine technische Schwierigkeit, weil leicht Verstäubungsverluste dabei eintreten können.

Ferner ist beim Ausbrennen darauf zu achten, daß die Masse durch und durch weißgebrannt wird. Beide Schwierigkeiten vermindern sich indes bedeutend, wenn die Masse beim Ausbrennen nur flach geschichtet ist. Tiefe Tiegel eignen sich deshalb nicht. Das ausgebrannte Oxyd stäubt in heißem Zustand nicht mehr; es backt vielmehr zusammen, als ob es etwas feucht wäre.

Das weißgebrannte Oxyd ist ebenso wirksam, wie ursprünglich und kann daher häufig wieder benutzt werden, ein Umstand, der eventuell auch gegenüber dem hohen Preis eines guten Hautpulvers, neben der Zeiterparnis und dem Wegfallen des besonderen (Procterschen) Filtrierapparates, in Frage käme.

Es würden sich nunmehr also mehrere Wege zur Bestimmung der „gerbenden Substanz“ ergeben.

I. Einfacher Ersatz des Hautpulvers im gewöhnlichen Verfahren durch das geschilderte Material, d. h.

- a) Gewichtsermittlung des „Gesamtlöslichen“ als Trockenrückstand von 100, bzw. 50 ccm des klaren Auszuges;
- b) Gewichtsermittlung der „Nichtgerbstoffe“ nach dem Ausschütteln von 100 ccm Lösung mit höchstens 2—3 g Tonerdepräparat; im nur abgelaufenen Filtrat mit Verwerfung der ersten 50 ccm;
- c) indirekte Ermittlung der „gerbenden Substanz“ als Differenz a)—b).

Dieses Verfahren hat zunächst die gleichen Fehlerquellen, wie das übliche Hautpulververfahren. Was auf diese Weise im „Adsorbens“ zurückgehalten wird, entspricht sowohl beim Hautpulver, als bei meiner Tonerde nicht eigentlich der „gerbenden Substanz“, vielmehr der „gerbenden und schwellenden Substanz“. Jene aufgenommenen Nichtgerbstoffe sind nicht leicht gleichmäßig fixierbar, und vermutlich ist darin die Ursache abweichender Analysenergebnisse zum Teil zu suchen.

Es ist demnach aber auch nicht zu erwarten, daß eine einfache Übertragung des Hautpulververfahrens bei meinem Material

völlig gleiche Zahlen ergibt, wenn das Gerbmateriale Zucker und Gallussäure enthält.

Dagegen muß dasselbe nach dem Auswaschen des Tannalithes mit Wasser um so richtiger die wirkliche Menge der Gerbstoffe in dem Tannalith und der Nichtgerbstoffe in dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrate erkennen lassen. Der Vergleich beider Verfahren ist vielleicht geeignet, die für die Rindengerbmateriale gegenüber den Gerbhölzern charakteristischen und wertvollen schwellenden Stoffe wenigstens annähernd rasch zu bestimmen.

Ein anderer Weg ist demnach:

- II. a) Ermittlung des Gesamtlöslichen, wie üblich;
- b) Ermittlung der Nichtgerbstoffe als Trockenrückstand des gesamten mit den Waschwässern vereinigten Filtrates;
- c) indirekte Ermittlung der gerbenden Substanz als Differenz a)—b).

Zucker und Gallussäure (— letztere unvollständig, wie bei der Haut —) gehen hierbei in das Filtrat.

Mit diesem II. Verfahren wäre ohne weiteres die direkte Gerbstoffbestimmung zu verbinden:

- III. a) Direkte Ermittlung des Gerbstoffes aus der Gewichtszunahme einer vorher im geschlossenen Gefäß abgewogenen überschüssigen Menge Aluminiumoxyd und
- b) Kontrolle aus der Abnahme beim Ausbrennen des Gerbstoffes.

Ich möchte hier nicht versäumen, die geeignetste Darstellung des Substrates und die Ausführung der Analyse so ausführlich zu schildern, daß direkt danach gearbeitet werden kann.

Darstellung der porösen Tonerdepräparate aus metallischem Aluminium.

In einem geräumigen Becherglas werden etwa 100 g Aluminiumgrieß, der auf etwa 1 mm Korngröße abgeseibt ist, in 5%iger wässriger Natronlauge unter Schütteln oder Rühren eingetragen und nach wenigen Minuten unter Schwenken die schmutzige Lauge abgegossen, sobald die Wasserstoffentwicklung lebhaft zu werden beginnt. Nach mehrmaligem Durchspülen der Metallmasse unter dem kräftigen Strahl der Wasserleitung wird diese Anätzung des Metalles mäßiger wiederholt, indem man dem Waschwasser nochmals etwas Natronlauge zufügt und wieder bei lebhaftester Wasserstoffentwicklung abspült. Dem letzten Waschwasser setzt man nun ohne Rücksicht auf noch anhaftendes Ätznatron geringe Mengen konz. Sublimatlösung zu, schwenkt

die Masse mit dem entstehenden grauen Schlamm kurz durch und spült dann wieder mehrmals kräftig. Dabei wird das sehr aktive Metallpaar  $\text{Al(Hg)}$  erzeugt, das selbsttätig Wasser lebhaft zerlegt. Man könnte nun die Masse mit wenig Wasser sich selbst überlassen, bis sie größtenteils unterstarker Volumenzunahme in das weiße Hydratpulver zerfallen ist. Infolge der großen Reaktionswärme dampft schließlich aus dem offenen oder nur locker bedeckten Gefäße das überschüssige Wasser weg. Es scheint mir aber ein noch lockereres Material zu entstehen, wenn man zunächst noch das sehr festhaftende Wasser zum Teil mit Waschalkohol wegspült und dann Äther mit einer geeigneten Menge Wasser (etwa gleiche Teile Wasser und Aluminium) nebst etwas Alkohol wieder zusetzt. Der Äther gerät nach und nach ins Sieden und dampft mit dem Alkohol und dem überschüssigen Wasser fort, wobei das poröse, trocken erscheinende, feinstpulverige Hydroxyd aus dem Metallgriß emporwächst. Allzuviel Wasser hemmt die Reaktion. In diesem Material ist zunächst ein großer Teil des Aluminiummetalles oxydiert. Dieser Teil wird zunächst durch ein sehr feines Sieb (bis  $\frac{1}{2}$  mm Lochweite) abgesiebt. Der kalkig aussehende Rückstand kann ohne weiteres durch geringfügiges Nachspülen mit dünner Natronlauge, dann mit geringem Zusatz von Sublimatlösung (oft auch ohne diese) reaktiviert werden und liefert dann in gleicher Weise eine zweite große Portion des leichten Pulvers, das man in mehreren Stufen auf diese Weise leicht kiloweise gewinnen kann, während man nur wenig für viele Analysen braucht.

Eine andere Herstellungsweise erspart das Anätzen mit Natronlauge ganz, bedarf aber einer etwas größeren Menge Äther, mit welchem in einem geräumigen Kolben direkt der Aluminiumgriß überschichtet wird. Diesem Äther setzt man dann mehrmals ein wenig konzentrierte ätherische Quecksilberchloridlösung zu. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält etwa 8,5 bis 9 g Quecksilberchlorid. Diese Lösung reagiert sofort mit metallischem Aluminium und bildet aktives  $\text{Al(Hg)}$ . Fügt man nun allmählich Wasser zu, jedoch weit weniger, als theoretisch nötig, eventuell noch so viel Alkohol, daß sich das Wasser möglichst mit dem Äther mischt, so geht die Hydratbildung ebenso stürmisch mit Verdampfung des Äthers von statten. Hierbei kann man den Äther durch Kühler und Vorlage zurückgewinnen, um ihn zum Schlämmen nochmals zu benutzen. Das abgesiebte Produkt ist zunächst nicht vollkommen rein. Es enthält außer den oben genannten bedeutungslosen kleinen Verunreinigungen eine kleine Menge

feinster Aluminiummetallkörnchen, die sich jedoch durch mehrmaliges Abschwemmen des leichteren Hydroxydes mit Äther gut entfernen lassen.

Über die mit eigenartigen Erscheinungen verlaufende Entwässerung des Hydroxydes zum Oxyd, das wegen größerer Reinheit und Konstanz der Zusammensetzung vorzuziehen ist, ist das Nötige oben mitgeteilt. Man heizt in einer möglichst flachen Porzellanschale das Hydratpulver (in flacher Schicht) so vorsichtig an, daß keine wesentliche Verstäubung eintritt, und glüht schließlich einzelne Proben im Porzellantiegel zur Analyse aus.

#### Bestimmung der gerbenden Substanz.

In 100 oder 50 ccm des vom Kochschen Apparat gelieferten Auszuges oder der Extraktlösung werden etwa 2,5 bis 3 g des hydratischen oder 2 bis 2,5 g des oxydischen Substrates in mehreren Teilen eingetragen und mehrmals durchgeschüttelt, dann einige Stunden (oder über Nacht) gut absitzen gelassen, bis die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hat und durch Tüpfelprobe das Verschwinden der Eisenreaktion festgestellt ist. In völlig klarer Lösung verschwindet die Reaktion bald ganz. Das Material adsorbiert weit rascher als Hautpulver.

Hat man gut ausgeglühtes Oxyd exsikkator-trocken im geschlossenen Wägegläschen genau abgewogen, so kann man nun am Saugfilter direkt auf ein im Wägegläschen bei  $105^{\circ}$  getrocknetes und gewogenes Filter filtrieren, den Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser im Trockenschrank oder besser im heizbaren Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz bringen. Die Gewichtszunahme entspricht ohne weiteres direkt der „gerbenden Substanz“, die man noch aus der Gewichtsabnahme bei vorsichtigem Ausbrennen bis zum schneeweißen Aussehen durch die ganze Masse kontrollieren kann. Die letztere Manipulation birgt übrigens einige Unsicherheiten, weil, wie oben erwähnt, beim Überführen des leicht stäubenden Pulvers in den Tiegel, ferner beim Verglühen des Filters mit dem kleinen Rest, sowie beim ersten Anwärmen leicht Verstäubungsverluste entstehen können. Man erkennt zwar scharf die ersten verlorengehenden leuchtenden Stäubchen in der Flamme, aber nur mit Vorsicht kann eine geschickte Hand die Temperatur gut regeln und mit übergehaltenem Deckel Verluste vermeiden. Die Masse muß in flacher Schicht am Boden einer kleinen Schale ausgebreitet sein, der hygroskopische Rückstand muß rasch gewogen werden.

Diese doppelte direkte Wägung des Gerbstoffes kann natürlich auch unterbleiben, und

an ihre Stelle die indirekte Ermittlung der „Nichtgerbstoffe“, wie beim Hautpulververfahren oder durch Eindunsten des Filtrates mit den Waschwässern neben der Ermittlung des „Gesamtlöslichen“ treten.

Beleganalysen. Schon im Jahre 1897 habe ich mit Tannin und Eichenrindenauszug mit dem Assistenten an der ehemaligen gerbereichemischen Versuchsstation Tharandt, Herrn A. Bartel, die ersten Vergleichsversuche mit meinen Präparaten, mit Merckschem Aluminiumhydroxyd, mit Schmitz-Dumontschem Formalingelatinepapier und mit einem (trotz Nachwaschens leider nicht tadellosen) Hautpulver, „Hautfaktor“ = 0,0865 ausgeführt. Die Zahlen sind unter Abrechnung des Hautfaktors und der Asche, wie damals noch üblich, angegeben. Die Tanninversuche waren zunächst an dem ungenügenden Zustand des Tannins gescheitert.

Diese ersten Analysen sind nach dem obenerwähnten Verfahren I ausgeführt.

### 1. Eichenrindenauszug.

Je 100 ccm des Auszuges gaben	Organ. Gesamt- extrakt g	Organ. Nicht- gerbstoff. g	Gerbende Substanz (als Diff.) g
Trockenrückstand . .	0,3660	—	—
mit 10 + 5 g Hautpulv. (H. F. 0,0865) (Filtr. noch schwach gef., sehr schwache Gerbstoffreaktion) . . .	—	0,0470	0,3190
mit 5 + 2 g meines $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Filtr. noch schwach gef., keine Eisenreakt., Al darin nicht nachweisbar)	—	0,0560	0,3100
mit 5 + 2 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ von E. Merck a) Filtrat noch stark gefärbt und starke Eisenreaktion . . . b) desgl. . . . .	— —	0,1865 0,1955	0,1795 0,1705

Das gefällte Hydroxyd gibt also völlig unrichtige Zahlen, während mein adsorptionskräftiges Hydroxyd sich nahe wie Hautpulver verhält. Die immerhin noch unbefriedigende Differenz von 0,009 g kann einerseits in der Art der Aufnahme von Nichtgerbstoffen, andererseits aber auch in der ungenügenden Beschaffenheit des Hautpulvers begründet sein. Ich vermute, daß der in Abzug zu bringende „Hautfaktor“ gewöhnlich zu hoch gefunden wird, weil die Löslichkeit des Hautpulvers in reinem Wasser ein wenig höher zu sein scheint, als bei Gegenwart von Gerbstoffen (in der Gerbbühe), so daß also zuviel von dem Trockenrückstand des Filtrats (Nichtgerbstoffe) abgezogen wird.

Weiter wurde deshalb mit anderem gereinigten Hautpulver (H. F. 0,025) gearbeitet.

### 2. Eichenrindenauszug.

Je 50 ccm des Auszuges gaben	Organ. Gesamt- extrakt g•	Organ. Nicht- gerbstoff. g	Organ. gerbende Substanz g
als Trockenrückstand	0,2090	—	—
mit 5 + 2 g gereinigten Hautpulvers (H. F. 0,0125) (geringe Eisen- reaktion im Filtrat)	—	0,0317	0,1773
mit 5 + 2 g meines $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Pulv. (keine Eisenreaktion im Filtrat) . . . . .	—	0,0285	0,1805
mit 5 + 2 g Formalin- gelatin v. Schmitz- Dumont (Löslich- keit in 50 ccm 0,0570)	—	0,0865 — 0,0570 0,0295	0,1795

Die Abweichung von den Hautpulverzahlen ist hier weit geringer und in entgegengesetztem Sinne (mehr Gerbstoff, weniger Nichtgerbstoffe) ausgefallen, doch ist es nicht angebracht, aus der besseren Übereinstimmung ohne weiteres Schlüsse zu ziehen. Mit den beiden Werten stimmt ziemlich gut das Ergebnis beim Formalingelatinepapier nach Abzug von dessen Eigenlöslichkeit überein.

Später hat mir mein Assistent, Herr Dr. F. Schroeder, eine Reihe von weiteren Vergleichsversuchen mit Tannin, Gallussäure und Fichtenlohauszug geliefert, wobei leider auch kein vollwertiges Hautpulver zur Verfügung stand, wie man es jetzt sicherer herstellt. (Eigenlöslichkeit 0,0306.) Es wurden deshalb wiederholte Kontrollbestimmungen (a, b, c, d) am gleichen Material durchgeführt. Die Asche ist nicht berücksichtigt. Auch hier wurde ausschließlich nach dem Verfahren I gearbeitet.

### 3. Tannin (nach Verfahren I).

Je 100 ccm Lösung gaben	Abdampf- rück- stand g	Filtrat- rückst. (Nicht- absorb.) g	Ger- bendes Tannin g
Gehalt der Lösung a) b)	0,1322 0,1319	— —	— —
mit 5 + 2 g Hautpulver a) b)	— —	0,0034 0,0018	0,1288 0,1301
mit meinem $\text{Al}(\text{OH})_3$ a) b)	— —	0,0037 0,0034	0,1285 0,1285
mit meinem $\text{Al}_2\text{O}_3$ a) b)	— —	0,0025 0,0025	0,1297 0,1294

Hier zeigt sich also eine recht vollkommene Übereinstimmung der Zahlen untereinander und mit den Hautpulverzahlen.

#### 4. Gallussäure (nach Verfahren I).

Je 100 ccm der Lösung gaben	Gesamt-trocken-rück-stand g	Filtrat-rück-stand g	Lock. abs. Gallus-säure (aus-waschb.) g
Gehalt der Lösung			
a)	0,1365	—	—
b)	0,1373	—	—
mit 7 g meines $\text{Al}(\text{OH})_3$			
a)	—	0,0059	0,1306
b)	—	0,0059	0,1314
mit 5 g meines $\text{Al}_2\text{O}_3$			
a)	—	0,0067	0,1298
b)	—	0,0061	0,1312
mit 5 + 2 g Hautpulver			
a)	—	0,1026	0,0339
b)	—	0,1015	0,0358

Die Ähnlichkeit der anorganischen Substrate mit dem Hautpulver scheint hier geschwunden zu sein. Sie kommt aber beim Auswaschen um so auffallender zutage. Aus dem Hautpulver konnte mit kaltem Wasser die Gallussäure bis auf Reste von a) 0,0077 g, b) 0,0090 g ausgewaschen werden. Die Tonerderückstände halten zwar gleichfalls nur geringe Mengen organischer Substanz von der Gallussäure zurück, die man beim Verbrennen der Rückstände als schwache Verkohlungen bemerken kann; aber eine etwas stärkere Aufnahme von Gallussäure ist bei der Tonerde unverkennbar.

Sehr eigentümlich ist die Beobachtung, die Herr Dr. Schroeder beim Erwärmen der Filtrate von jenen beiden Tonerdefällungen gemacht hat. Beide Filtrate enthalten Spuren von Aluminium, offenbar aber in Form zweier verschiedener Aluminiumsalze der Gallussäure (oder einer beigemengten anderen Säure). Das Oxyd scheint ein anderes, weniger abgesättigtes Salz, welches leichter der hydrolytischen Spaltung verfällt, zu bilden, als das Hydrat, denn das Filtrat der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällung bleibt beim Eindampfen völlig klar, während dasjenige der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fällung beim Anwärmen auf dem Wasserbade plötzlich voluminöse Flöckchen  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  oder auch basisches Salz, dem Gewicht nach in sehr geringer Menge] abscheidet. Ein frisch ausgebranntes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigte diese Erscheinung nicht, dagegen wohl nachdem es hygroskopisches Wasser aufgenommen und sich offenbar partiell hydratisiert hatte. Die Trübung geht nach einigem Stehen der erkalteten Flüssigkeit wieder zurück, kommt aber bei erneutem Anwärmen wieder hervor.

Es würde sich demnach empfehlen, beim Verfahren II aus angewärmter Lösung mit dem Oxyd die Gerbstoffe zu fällen.

Nach dem Verfahren I wurden deshalb bei Fichtenlohe, die bekanntlich weit mehr (schwellende) Nichtgerbstoffe enthält, wie Eichenlohe, abweichendere Zahlen erhalten, die leider bisher noch nicht durch Verfahren II und III kontrolliert sind.

#### 5. Fichtenlohe (zweimal extrahiert: A und B).

Je 50 ccm des Auszugs gaben	Gesamt-lösliches g	Nicht-gerbstoffe g	Ger-bende Subst. (a. Diff.) g
	asche-frei g		
Abdampfrückstand			
Extrakt A a)	0,2099	0,2027	—
b)	0,2099	0,2042	—
Extrakt B a)	0,2077	—	—
b)	0,2068	0,2023	—
Mittel	0,2086	0,2023	—

mit 5 + 2 g Hautpulver			
Extrakt A a)	—	—	0,1059
b)	—	—	0,0994
Extrakt B a)	—	—	0,0990
b)	—	—	0,0987
Mittel	—	—	0,1008

mit 7,645 g meines $\text{Al}(\text{OH})_3$ direkt			
Extrakt A a)	—	—	0,0673
b)	—	—	0,0683
Extrakt B a)	—	—	0,0691
b)	—	—	0,0687
Mittel	—	—	0,0634

mit 5 g meines $\text{Al}_2\text{O}_3$ direkt			
Extrakt A a)	—	—	0,0706
b)	—	—	0,0705
Extrakt B a)	—	—	0,0720
b)	—	—	0,0681
Mittel	—	—	0,0703

Die Zahlen der Einzelversuche stimmen gut überein für das gleiche Material. Die beträchtliche Divergenz zwischen Hautpulver- und Tonerdeverfahren bei Fichtenlohauszug ist natürlich in erster Linie noch aufzuklären.

Vielleicht ist sie in der Beschaffenheit der Fichtenlohe, die lange Zeit (trocken in einem versiegelten Gefäße) gestanden hatte, begründet. Der Auszug aus einer ganz frischen Fichtenlohe gab auch besser stimmende Zahlen.

Schließlich habe ich vor kurzem noch weitere Vergleichsversuche mit Lösungen vorgenommen, die in der Deutschen Versuchs-



### 6. Fichtenlohe (frisch).

Je 50 ccm des Ausflugs gaben		Gesamt- extrakt g	Nicht- gerb- stoffe g	Gerben- de Sub- stanz g
a)		0,1876	—	—
b)		0,1877	—	—
mit Hautpulver	a)	—	0,0803	0,0983
	b)	—	0,0937	0,0946
mit $\text{Al}_2(\text{OH})_3$	a)	—	0,0757	0,1119
	b)	—	0,0770	0,1107
mit $\text{Al}_2\text{O}_3$	a)	—	0,0793	0,1083
	b)	—	0,0802	0,1075

anstalt für Lederindustrie eben frisch hergestellt und analysiert waren. Dem Leiter der Anstalt, Herrn Dr. J. Paeßler, bin ich zu Dank verbunden für die Zusendung von acht derartigen Proben und die Übermittlung der Analysenzahlen, die unten in der Tabelle kenntlich gemacht sind. Leider habe ich die Lösungen erst am zweiten Tage nach Eingang in Angriff nehmen können, soweit sie nach dem Aussehen noch brauchbar erschienen. Das war jedoch einigermaßen sicher nur bei Eichenholzextraktlösung, Eichenrinden-auszug und Kastanienextraktlösung der Fall, während zwei Quebrachoextraktproben, Knop-fern, Myrobalanen und Trillo schon getrübt erschienen. Es war also auch bei diesem ur-sprünglich zuverlässigsten Vergleichsmaterial zunächst nicht möglich, solches in völlig frischem und untadelhaftem Zustande anzu-wenden. Hier wurde nur nach Verfahren II und III gearbeitet.

### 7. Eichenrinde (Nr. 575. D. V. A. f. L. J.)

Je 100 ccm der Lösung gaben	Gesamt- lösliches g	Nicht- gerb- stoffe g	Gerbende Substanz g
nach der Analyse des D. V. A. f. L. J. mit Hautpulvernach der internat. Vereinbar.	(0,6128?)	0,2144	0,3984 als Differenz
nach meiner Bestim- mung mit 1,9430 g $\text{Al}_2\text{O}_3$ gefunden			
a) nach Verfahren II	0,5909	0,1965	0,3945
b) direkt a. d. Ge- wichtszunahme des $\text{Al}_2\text{O}_3$	gef.	Trocken- rückst. d. Filtr. m. Waschl.	als Differenz 0,3904
c) a. d. Gewichtsver- lust d. Ausbrennen			0,3982

Mittel aus a) b) c) 0,3947

Bei der Bestimmung c) ist der Differenz-wert 0,3982 vielleicht etwas zu hoch wegen kleiner Verstäubungsverluste ausgefallen. Die Übereinstimmung ist nicht durchaus befrie-

digend. Die Ähnlichkeit der positiven Gerb-stoffaufnahme beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit dem Freiburger Differenzwert der Hautpulvermethode ist um so merkwürdiger, als ich weniger „Nichtgerb-stoffe“ und weniger „Gesamtlösliches“ ge-funden habe.

Ich würde dies für einen Zufall angesehen haben, wenn nicht die zwei folgenden Ergeb-nisse ebenso oder noch mehr ähnliche Gerb-stoffzahlen bei einem ganz abweichenden und einem übereinstimmenden Nichtgerbstoffgehalt gegeben hätten.

### 8. Eichenholzextrakt (Nr. 610. D. V. A. f. L. J.)

In je 100 ccm der Lösung	Gesamt- lösliches g	Nicht- gerb- stoffe g	Gerbende Substanz g
Analyse des D. V. A. f. L. J. mit Hautpulver nach internationaler Vereinbarung	(0,4900?)	0,1400	0,3500
Meine Bestimmung mit 2,1420 g $\text{Al}_2\text{O}_3$			
a) nach Verfahren II	0,5445	0,2055 (!)	0,3390
b) a. d. Gewichtszu- nahme	als Trocken- rückst. gef.	Trocken- rückst. d. Filtr. m. Waschl.	0,3386
c) a. d. Gewichtsab- nahme			0,3676(?) Verstäu- bungs- verlust

### 9. Kastanienextrakt (Nr. 595. D. V. A. f. L. J.)

Je 100 ccm der Lösung gaben	Gesamt- lösliches g	Nicht- gerb- stoffe g	Gerbende Substanz g
nach der Analyse des D. V. A. f. L. J. mit Hautpulvernach der internat. Vereinbar.	(0,6000)	0,1000	0,5000
nach meiner Bestim- mung mit 2,5447 g $\text{Al}_2\text{O}_3$			
a) nach Verfahren II	0,6003	0,1002	0,5001
b) a. d. Gewichtszu- nahme n. Verf. III	—	—	0,4965
c) a. d. Gewichtsab- nahme n. Verf. III	—	—	0,5023

Vorläufig sind also nur beim Tannin und Kastanienextrakt gut übereinstimmende Ver-gleichswerte erhalten worden. Die großen Abweichungen bei Fichtenlohe und die ge-ringeren bei Eichenlohe und Eichenholz mö-gen ihre Ursache darin haben, daß bei der einfachen Übertragung des Hautpulververfah-rens (nach I) die (schwellenden) Nichtgerbstoffe besonders Gallussäure in etwas anderer Weise zurückgehalten werden, während andererseits nach II und III nach dem Auswaschen nur die fest niedergeschlagenen, nicht auswasch-baren wirklichen Gerbstoffe bestimmt werden. Zum Teil mögen die Differenzen auch in der bei den ersten Versuchen unvollkommenen Tech-

nik des Verfahrens und in der Beschaffenheit der untersuchten Materialien zu suchen sein.

Es liegt mir natürlich fern, hierdurch mit einem Schlage die Hauptpulvermethode ausschalten zu wollen oder dies überhaupt anzustreben, wenn die geringen Unähnlichkeiten der Wirkung von Hautsubstanz und poröser Tonerde eine falsche Beurteilung der Gerbmaterien für die Praxis veranlassen sollten. Das scheint mir aber gerade nicht der Fall zu sein, jedenfalls nicht viel mehr (wenn auch ein wenig anders) als bei der Bewertung nach der Analyse mit Hautpulver, das eben als analytisches Reagens große Unvollkommenheiten hat und als präpariertes Hautpulver doch nicht absolut gleich wie Haut wirkt.

Die sonstigen Vorzüge des neuen Materials:

1. Sichere und sehr einfache Herstellung in gleichmäßiger Beschaffenheit;
2. rasche, durchaus vollständige Gerbstofffällung, Zeitersparnis;
3. geringster Materialverbrauch und häufige Wiederverwendbarkeit des ausgebrannten Pulvers;
4. Wegfall besonderer Adsorptionsfilterapparate (Procterfilter);
5. Auswaschbarkeit aller Nichtgerbstoffe;
6. direkte Wägung des adsorbierten Gerbstoffes;
7. weitgehende Ähnlichkeit mit dem Hautpulver;

rechtfertigen wohl den Vorschlag, weitere Versuche anzustellen.

Die Fragen, die noch für die Anwendung zur Analyse und in bezug auf die Eigenschaften jener Adsorptionsprodukte offen stehen, beabsichtige ich mit Herrn Dr. Schroeder weiter zu verfolgen, selbstverständlich ohne dadurch die Prüfung der Benutzung des Materials zur Gerbmaterianalyse für andere einschränken zu wollen. Ich freue mich vielmehr, daß die Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie eine solche Prüfung bereits zugesagt hat.

Dem inzwischen leider verstorbenen Herrn A. Bartel und meinem jetzigen Mitarbeiter, Herrn Dr. F. Schroeder, sowie Herrn Dr. J. Paeßler bringe ich für die wertvolle Beihilfe hierbei meinen besten Dank zum Ausdruck.

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 11./2. 1904.)

Nachdem die Fettchemie seit mehreren Jahrzehnten von der Forschung ziemlich ver-

nachlässigt war, scheint sich neuerdings in dieser Hinsicht eine Besserung anzubahnen. Dies ist um so erfreulicher, als auf diesem Gebiete noch eine Reihe von Fragen ihrer Lösung entgegenstehen. Von keinem einzigen natürlich vorkommenden Fett können wir behaupten, daß wir alle seine Bestandteile kennen, beispielsweise wurde in dem wohlbekannten Schweinefett erst im verflossenen Jahre eine neue Fettsäure aufgefunden. Erst seit wenigen Jahren wissen wir, daß die Fettsäuren nicht, wie man seit Chevreul annahm, ausschließlich in Form der Triglyceride in den Fetten enthalten sind, sondern auch in Form gemischter Glyceride. Die Fettanalyse ist infolge ihrer praktischen Notwendigkeit, sowohl für die Nahrungsmitteluntersuchung als auch für die hochentwickelte Fettindustrie, der reinen Fettchemie in ihrer Entwicklung einigermaßen vorausgeeilt, aber auch sie hat noch viel schwierige Aufgaben vor sich, von denen die wichtigste die sein dürfte, zuverlässige Methoden zur Trennung der einzelnen Fettsäuren auszuarbeiten.

Literatur. Das Ereignis des letzten Jahres bildete das Erscheinen einer neuen, der vierten Auflage von Benedikt-Ulzers „Analyse der Fette und Wacharten“<sup>1)</sup>. Die unbestreitbaren Verdienste, welche sich Benedikt durch die Begründung dieses Standardwerkes und Ulzer durch dessen Fortsetzung in Benedikts Sinne erworben haben, fanden ihren Ausdruck in einer großen Zahl anerkennender Rezensionen. Daß den Vorzügen des Buches auch gewisse Mängel gegenüberstehen, ist begreiflich. Als den Hauptmangel bezeichnete Henriques<sup>2)</sup> bei der dritten Auflage den Mangel an Kritik, und es ist nicht zu leugnen, daß auch noch in der vierten in vielen Fällen die Aufgabe, sich ein Urteil über den Wert oder Unwert der beschriebenen Analysemethoden zu bilden, dem Leser überlassen bleibt. Andererseits ist aber ohne weiteres zuzugeben, daß ein kritisch-analytisches Durcharbeiten des gesamten in dem Werke enthaltenen Stoffes die Kräfte eines einzelnen übersteigt. Es ist daher nur zu begrüßen, daß gewisse Spezialkapitel in der neuen Auflage durch Spezialisten bearbeitet wurden. Durch knappe und präzise Fassung zeichnen sich aus die Kapitel: Sauerstoffaufnahmevermögen der Öle, Firnis, Öllack von M. Weger, sowie auch: Moëllon und Degras von Fl. Wallenstein, wohingegen das Kapitel: Schmiermaterialien von Jos. Klaudy wohl etwas kürzer hätte abgefaßt werden

<sup>1)</sup> Verlag von Jul. Springer, Berlin 1904.

<sup>2)</sup> Chem. Revue 1897, 241.