

**Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41**

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Oberrnstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19. I. **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

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.

## I N H A L T:

E. Strauß u. B. Gschwendner: Beiträge zur Kenntnis einiger Gerbstoffe 1221.

G. Lunge: Füllmaterial für Schwefelsäuretürme 1125.

E. Hartmann u. F. Benker: Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß 1125.

## Referate:

Pharmazeutische Chemie 1174; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit 1135.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschaу: Bergbau in Neusüdwaies im Jahre 1905 1148; — Die japanische Glasfabrikation; — Neu-York 1144; — Bern; — Italien: Verkehr mit Sprengstoffen; — Mailand; — Prag; — Wien; — Handelsnotizen 1155; — Aus anderen Vereinen: V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Nürnberg 1148; — Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands; — Verein deutscher Ingenieure; — Personalnotizen; — Neue Bücher 1153; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1154.

## Verein deutscher Chemiker:

Hauptversammlung in Nürnberg: Danktelegramm des Kaisers; — Berichtigung; — Bezirksverein Sachsen-Anhalt: Der zweite deutsche Kalitag 1158; — Prof. van't Hoff, Prof. F. Rinne, Geh. Bergrat Schreiber und Dr. Zimmermann: Die wissenschaftliche Erforschung der Kalilager 1159; — Generaldirektor Gräßner: Die Chemie im Dienste des Kalisyndikats 1165.

## Beiträge zur Kenntnis einiger Gerbstoffe.

Von Dr. EDUARD STRAUSS

und Dr. BERNHARD GSCHWENDNER<sup>1)</sup>.

(Eingeg. d. 15./4. 1906.)

Im folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, welche zur Reindarstellung und Charakterisierung der Gerbstoffe aus Tee, Sumach, Maletto und Quebracho colorado unternommen wurden. Bei dem gegenwärtigen Stand der Frage nach der Konstitution der Gerbstoffe und der herrschenden Unsicherheit ihrer Klassifikation konnte eine Charakteristik nur darin bestehen, daß man bestimmte Derivate der Gerbstoffe bereitete und versuchte, auf Grund hierbei gemachter Beobachtungen einen Schluß auf Identität oder Verschiedenheit der betreffenden Produkte untereinander zu ziehen. Aus den zu schildernden Untersuchungen scheint nun hervorzugehen, daß

1. eine nahe Verwandtschaft besteht zwischen Quebracho-, Maletto- und Chinagerbstoff, und daß
2. der Sumachgerbstoff nicht, wie bisher angenommen wurde, mit dem Tannin identisch ist.

### 1. Der Quebrachogerbstoff.

Der aus der Rinde von Quebracho colorado (Cebil colorado, Acacia cebil) gewonnene und in der Lederindustrie vielfach angewandte Gerbstoff ist bis jetzt der Gegenstand von nur wenigen Unter-

suchungen gewesen: dargestellt und analysiert wurde er von Arata<sup>2)</sup>, Nierenstein<sup>3)</sup>, Koerner und Petermann<sup>4)</sup>. Zur Gewinnung des Gerbstoffes gingen wir in folgender Weise vor: Das Material wurde zuerst mit Chloroform erschöpfend extrahiert (dies ist namentlich bei Blättern-Tee oder Sumach unerläßlich) und sodann der Gerbstoff mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde nun mit Wasser versetzt, um die Phlobaphene abzuscheiden. Da diese sich nur schwer durch Filtration entfernen ließen, mußte die Suspension durch Schütteln mit spanischer Erde niedergerissen werden. Man kann das Gerbstoffmaterial auch zuerst mit Wasser extrahieren und diese Lösung dann mit Alkohol fällen, wobei Proteinsubstanzen und Pektinstoffe entfernt werden. — Aus der im Vakuum eingeeengten Lösung wurde mittels Bleiacetat der Gerbstoff ausgefällt, das abgepreßte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung abermals im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und diese möglichst konz. Lösung langsam in absoluten Äther eingegossen. Hierbei fiel der Gerbstoff in hellen Flocken aus. Es wurde Sorge getragen, den reinen Gerbstoff möglichst rasch im Vakuum über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd zu trocknen, da die Substanz bei dem geringsten Feuchtigkeitsgehalt an der Luft verschmiert. — Unsere Ausbeute belief sich bei Quebracho zwar nicht auf 25—30%, wie dies in der

<sup>2)</sup> Ann. de la Sociedad Científica Argentina. Buenos Aires 1879.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1905, I, 936. Vorl. Mitt.

<sup>4)</sup> Diese Z. 19, 206 (1906).

<sup>1)</sup> Dissertation, Erlangen 1905.

Technik angenommen wird, konnte aber doch als ausreichend gelten.

Die Analyse der reinsten Produkte ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,1670 g,  $\text{CO}_2$ : 0,3555 g  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 0,0803 g  
 C = 58,07%, H = 5,66%

II. Angewandte Substanz: 0,2447 g,  $\text{CO}_2$ : 0,5227 g  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 0,1178 g  
 C = 58,26%, H = 5,38%

Schuetz<sup>5)</sup> analysierte den Chinagerbstoff und fand die folgenden Werte:

C = 58,17 — 58,35%  
 H = 5,73 — 5,59%.

Er berechnete daraus eine empirische Formel  $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{O}_{20}$ , welche die Zahlen:

C = 58,24%  
 H = 5,64%

verlangt. Mit diesen Werten könnten also die unsrigen wohl verglichen werden. — Über die Reaktionen des Quebrachogerbstoffes ist folgendes zu sagen:

Die wässrige Lösung giebt mit Eiweiß- und Leimlösungen Niederschläge. — Barytwasser (auch Kalkwasser) ruft einen violetten Niederschlag hervor. Kalilauge oder Ammoniak geben eine dunkelrote Färbung, welche bei Einwirkung eines Reduktionsmittels verschwindet. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelgrün. Auf Zusatz von Ferrocyankalium in der Wärme wird die Lösung erst rotbraun, dann dunkelgrün. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert, Fehling'sche Lösung dagegen nicht. — Ammoniummolybdat erzeugt eine gelbe bis rote Färbung; Uranylacetat gibt einen roten Niederschlag. Bromwasser erzeugt einen bräunlichen, im Überschuß des Fällungsmittels gelben Niederschlag. Rauchende Salpetersäure gibt einen gelbroten Niederschlag. — Der Gerbstoff bildet mit Basen Salze, welche aber nicht in genügender Reinheit isoliert werden konnten.

Acetylierung des Quebrachogerbstoffes. Wir folgten bei der Acetylierung einer von B. Schuetz (l. c.) gegebenen Vorschrift. 10 g Gerbstoff wurden in 60 g Eisessig gelöst, mit 60 g Essigsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde lang unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Reaktionsgemisch schied beim Eingießen in Wasser einen weißen Niederschlag aus, welcher abermals in 50 g Essigsäureanhydrid gelöst und noch 40 Min. gekocht wurde. Das wieder durch Eingießen in Wasser gefällte Produkt wurde in Aceton gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und aus dem Filtrat mit Wasser ausgefällt. Es stellte nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen ein weißes Pulver dar, welches in Alkohol ziemlich leicht, in Aceton, Essigester, Eisessig und Essigsäureanhydrid sehr leicht löslich, in Wasser, Äther, Benzol unlöslich war. Kalilauge oder Ammoniak gaben eine rotbraune Lösung. Der Körper vermochte Brom zu addieren. Die Substanz schmilzt nicht, sondern bräunt sich bei 204,5—205°. Die Analysen ergaben die Zahlen:

<sup>5)</sup> B. Schuetz, Zur chemischen Charakteristik der Bestandteile der Chinarinde. (Münchner Dissertation 1900.)

I. Angewandte Substanz: 0,1849 g,  $\text{CO}_2$ : 0,4180 g,  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 0,0839 g  
 C = 61,66%, H = 5,064%.

II. Angewandte Substanz: 0,1969 g,  $\text{CO}_2$ : 0,4473 g,  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 0,0823 g  
 C = 61,95%, H = 4,678%.

III. Angewandte Substanz: 0,1967 g,  $\text{CO}_2$ : 0,4463 g,  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 0,0916 g  
 C = 61,15%, H = 5,213%.

Schuetz fand für die Acetylverbindung des Chinagerbstoffs:

C = 61,20% und H = 4,91%.

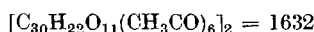
Acetylbestimmung. 0,3674 g Substanz wurden mit 1 g Ätzkali in wenig Wasser erwärmt, die zersetzte Masse mit sirupöser Phosphorsäure angesäuert, verdünnt und daraus die Essigsäure abdestilliert. Das Destillat wurde mit  $\frac{1}{10}$ -n-Kalilauge titriert. Der erste Versuch ergab einen Verbrauch von 27,5 cem der  $\frac{1}{10}$ -n. Normal-lauge, entsprechend einem Acetylgehalt von 32,18%; ein zweiter, mit 0,4815 g Substanz, ergab einen Verbrauch von 35,8 cem Lauge, entsprechend einem Acetylgehalt von 31,96%. — Die von Schuetz für seine Acetylchinagerbsäure berechnete Zahl ist 31,61%.

Molekulargewichtsbestimmung. Dieselbe wurde durch Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt; als Lösungsmittel dienten reinstes Phenol und reinster Eisessig.

In 10,973 g Phenol bewirkten 0,4838 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,210°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 1547.

In 18,659 g Eisessig bewirkten 0,4483 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,060°. Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 1615.

Die Acetylverbindung des Chinagerbstoffs hatte ein Molekulargewicht = 816. Demnach scheint dem Quebrachogerbstoffacetylprodukt die doppelte Formel:



zuzukommen. Wir können in dieser doppelten Formel keine esterartige, sondern nur eine anhydridartige Bindung annehmen, da wir im ersteren Falle eine Pentaacetylverbindung mit nur 29,19% Acetyl hätten erhalten müssen.

Regeneration des Gerbstoffes aus der Dihexaacetylverbindung. Nach dem Vorgange Schuetz's wurde die Acetylverbindung mit Kalilauge verseift, die Lösung angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Der Essigester wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum verdampft. Der braune, bei 105° getrocknete Rückstand war schwerer in Wasser löslich, als der ursprüngliche Gerbstoff. Seine Analyse ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,2617 g,  $\text{CO}_2$ : 0,5846 g,  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 0,1287 g  
 C = 60,92%, H = 5,501%.

II. Angewandte Substanz: 0,1800 g,  $\text{CO}_2$ : 0,4069 g,  
 $\text{H}_2\text{O}$ : 0,1006 g  
 C = 61,65%, H = 6,252%.

Das entstandene Produkt ist also nicht einheitlich; die Formel  $(\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_{11})_2$  würde 63,83% C und

4,96% H verlangen. Auffallenderweise entsteht nun ein Körper, welcher dieser Formulierung entspricht, bei der Reduktion des Quebrachogerbstoffes. Derselbe wird in der Folge beschrieben werden.

**Benzoylierung des Quebrachogerbstoffs.** 10 g Gerbstoff wurden in 40 g Pyridin gelöst und mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen wurde das Benzoat durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser gefällt. Das weiße Produkt wurde mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und durch dreimaliges Lösen in Aceton und Fällen mit viel Äther gereinigt. Das weiße, trockene Produkt bräunt sich bei 200° und zersetzt sich vollkommen bei 215°. Die Analyse ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,2225 g, CO<sub>2</sub>: 0,5962 g,

H<sub>2</sub>O: 0,0822 g

C = 73,07%, H = 4,13%.

II. Angewandte Substanz: 0,2518 g, CO<sub>2</sub>: 0,6733 g,

H<sub>2</sub>O: 0,0972 g.

C = 72,93%, H = 4,31%.

**Schuetts Hexabenzoylverbindung des China-gerbstoffs** ergab:

C = 72,73%, H = 4,38%.

**Molekulargewichtsbestimmung.** Durch Gefrierpunktserniedrigung in reinem Benzol: in 11,896 g Benzol bewirkten 0,4013 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,075°. Hier- nach wäre das Molekulargewicht unserer Benzoyl- verbindung 2295. Ferner bewirkten in 14,308 g Benzol 0,3426 g Substanz eine Gefrierpunktser- niedrigung von 0,045°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 2362. — Die Formel [C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> verlangt 2376.

**Bromierung des Quebrachogerbstoffs.** Die Bromierung des Gerbstoffs gelang durch einfache Fällung desselben aus wässriger Lösung mittels Bromwasser. Der entstandene Niederschlag wurde mit etwas Brom durchgeschüttelt und das freie Halogen sodann durch gründliches Auswaschen mit Schwefelkohlen- stoff entfernt, wobei wir die Luft durch fortwäh- rende Zuleitung von Kohlensäure ausschließen mußten, da das noch feuchte Bromprodukt äußerst empfindlich gegen Luft ist. Auch starke Belichtung ruft eine Zersetzung hervor. — Während Schuet- t für seine Pentabromchinagerbsäure einen Brom- gehalt von 41,71% Brom bestimmte, fanden wir in zwei Analysen:

56,64% und 56,41% Brom.

**Einwirkung von Formaldehyd auf Quebrachogerbstoff.** Unter Ein- wirkung konz. Salzsäure entstehen aus Tannin und anderen Gerbstoffen mit Formaldehyd Konden- sationsprodukte, welche vielleicht der aus Gallus- säure und Formaldehyd entstehenden Methylen- digallussäure analog sind, und von denen einige pharmazeutische Anwendung finden. Wir haben versucht, ein solches Produkt auch aus dem Que- brachogerbstoff zu gewinnen; es scheint jedoch hierbei ein einheitlicher Körper nicht entstanden zu sein. Die wässrige Gerbstofflösung wurde mit Formaldehydlösung und konz. Salzsäure zwei Tage

lang stehen gelassen. Es schied sich ein dunkelrot gefärbter Körper ab, welcher mit Wasser ausge- kocht und bei 108° getrocknet wurde. Derselbe ist gegen Säuren außerordentlich widerstandsfähig; ein Lösungsmittel zur Reinigung der Substanz haben wir nicht auffinden können. Die Analyse ergab:

I. Angewandte Substanz: 0,1968 g, CO<sub>2</sub>: 0,4413 g,

H<sub>2</sub>O: 0,0986 g

C = 61,15%, H = 5,60%.

II. Angewandte Substanz: 0,3205 g, CO<sub>2</sub>: 0,7154 g,

H<sub>2</sub>O: 0,1599 g

C = 60,88%, H % 5,58%.

**Reduktion des Quebrachogerb- stoffs.** Wir haben versucht, den Gerbstoff mittels Natriumamalgam zu reduzieren, und zwar in folgender Weise: die wässrige Gerbstofflösung wurde mit einem großen Überschuß von 5%igem Natriumamalgam unter starkem Schütteln in Reaktion gebracht, die filtrierte Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert und mit Essigester ausgeschüttelt. Schon beim Ansäuern fiel aus der roten Lösung ein hellbrauner Niederschlag aus, der sich aber im Essigester sofort löste. Die Essig- esterlösung wurde dann mit Wasser gewaschen, über Chloralcium getrocknet und im Vakuum verdampft. Der braungefärbte Rückstand, der in Wasser etwas schwerer löslich war, als der ursprüng- liche Gerbstoff (vgl. dazu den aus der Acetylver- bindung „regenerierten“ Gerbstoff), fällte Leim- lösung und gab mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. — Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. Angewandte Substanz: 0,4327 g, CO<sub>2</sub>: 1,0195 g,

H<sub>2</sub>O: 0,1931 g

C = 63,61%, H = 4,99%.

II. Angewandte Substanz: 0,2053 g, CO<sub>2</sub>: 0,4771 g,

H<sub>2</sub>O: 0,0921 g

C = 63,38%, H = 5,0118%.

Diese Zahlen stimmen nun mit denjenigen überein, welche Schuet- t für seinen aus der Acetylchinagerbsäure regenerierten Gerbstoff fand:

C = 63,83%, H = 4,96%

und unserem Produkt wäre daher die empirische Formel (C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>)<sub>2</sub> zuzusprechen. Andere Re- duktionsversuche am Quebrachogerbstoff führten zu keinem Resultat; nur bei der Destillation mit Zinkstaub ließ sich in dem gelblichen Destillat Guajakol nachweisen. — Auch bei der trocknen Destillation konnte nur die Anwesenheit von Guajakol festgestellt werden.

**Aufspaltungen des Gerbstoffmoleküls durch Hydrolyse mit Säuren und Alkalien** (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20% HCl, 10% und 20% KOH) wurden vergeblich versucht. Bei Oxydations- versuchen mit 10% Wasserstoffsuperoxyd, Kalium- und Calciumpermanganat bildeten sich stets nur Phlobaphene: ein kristallisiertes Spalt- produkt erhielten wir nicht.

**Eine Methoxylbestimmung** führte zur Annahme von zwei Methoxylgruppen im Quebrachogerbstoff. Die Bestimmung, in be- kannter Weise in einem Deckerschen Apparat vorgenommen, lieferte folgende Zahlen: 0,1236 g

Gerbstoff wurden zersetzt; 0,0476 g AgJ schieden sich ab, entsprechend 7,054% Methoxyl. Nach der Gleichung  $\frac{C_{43}H_{50}O_{20}}{x \cdot CH_3O} = \frac{100}{7,054}$  ergibt sich  $x = 2,016$ . Dem Quebrachogerbstoff käme demnach die Formel zu  $[C_{41}H_{14}O_{18}(O \cdot CH_3)_2]_2$ .

Merkwürdig ist nun der Umstand, daß der ursprüngliche Gerbstoff  $[C_{43}H_{50}O_{20}]_2$  in seinen Derivaten als ein Körper auftritt, dem die empirische Formel  $[C_{30}H_{28}O_{11}]_2$  zukommt. In früheren Arbeiten wurde gewöhnlich für solche Differenzen die Abspaltung eines Kohlehydratmoleküls von dem glykosidartig gebundenen Gerbstoff verantwortlich gemacht. Aber hierfür fehlen exakte Beweise. Wir sind außer Stande, für diese Erscheinung irgend eine Erklärung beizubringen.

Das Quebrachorot. Dieses bei der Darstellung des Quebrachogerbstoffs aus dem alkoholischen Extrakt bei Wasserzusatz ausfallende Produkt ist ein sogenanntes Phlobaphen. Es wurde aus Alkohol mit Wasser umgefällt und getrocknet. Seine Analysen ergaben:

- I. Angewandte Substanz: 0,1724 g,  $CO_2$ : 0,3909 g,  
 $H_2O$ : 0,0889 g  
 $C = 61,84\%$ ,  $H = 5,77\%$ .
- II. Angewandte Substanz: 0,2071 g,  $CO_2$ : 0,4748 g,  
 $H_2O$ : 0,1002 g  
 $C = 62,53\%$ ,  $H = 5,41\%$ .

Dieses Quebrachorot weist analytische Differenzen mit dem von Schuett dargestellten Chinorot auf. Aber wahrscheinlich sind beide Produkte nicht einheitlich.

## 2. Der Malettogerbstoff.

Der Gerbstoff der „Maletto“-Rinde wurde in derselben Weise wie der Quebrachogerbstoff aus der fein gepulverten Rinde durch Extraktion mit 96% igem Alkohol usw. gewonnen.

In seinen Reaktionen stimmt er vollkommen mit dem zuerst beschriebenen Gerbstoff überein. Auf Grund dieser Tatsache, sowie der hier mitzuteilenden Elementaranalysen glauben wir annehmen zu dürfen, daß Maletto- und Quebrachogerbstoff identisch sind.

- I. Angewandte Substanz: 0,1382 g,  $CO_2$ : 0,2961 g,  
 $H_2O$ : 0,0701 g  
 $C = 58,53\%$ ,  $H = 5,69\%$ .
- II. Angewandte Substanz: 0,1500 g,  $CO_2$ : 0,3190 g,  
 $H_2O$ : 0,0748 g  
 $C = 58,01\%$ ,  $H = 5,57\%$ .

Diese Zahlen stimmen gut mit denen für Quebrachorot und Chinagerbstoff gefundenen und mit der Formel  $(C_{13}H_{50}O_{20})_2$  überein.

## 3. Der Teegerbstoff.

Zur Gewinnung des Teegerbstoffs gingen wir von schwarzem Tee aus, welcher fein zerrieben und zuerst im Bitterschen Apparat mit Chloroform vollkommen extrahiert wurde. Sodann wurde ein Alkoholextrakt bereitet und dieser in der bereits beschriebenen Weise auf den Gerbstoff verarbeitet. Wir erhielten ein fast weißes Pulver, dessen wässrige Lösung beim Fällt, auf Eisenchloridzusatz sich

grün färbt, ein hellgelbes Bleisalz und eine braune Barytfällung liefert. Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,2013 g,  $CO_2$ : 0,4029 g,  
 $H_2O$ : 0,0909 g  
 $C = 54,6\%$ ,  $H = 5,05\%$ .

Eine daraus berechnete einfachste empirische Formel ist  $C_9H_{10}O_5$ . Schaltet man bei der Darstellung des Teegerbstoffs die Bleifällung aus, indem man den alkoholischen Auszug direkt im Vakuum verdampft und den verbleibenden Sirup mit absolutem Äther fällt, so erhält man ein äußerlich in bezug auf seine Reaktionen dem oben geschilderten vollkommen ähnliches Produkt. Jedoch ergibt die Elementaranalyse wesentliche Differenzen.

- I. Angewandte Substanz: 0,1974 g,  $CO_2$ : 0,3416 g,  
 $H_2O$ : 0,1025 g  
 $C = 47,2\%$ ,  $H = 5,8\%$ .
- II. Angewandte Substanz: 0,2075 g,  $CO_2$ : 0,3532 g,  
 $H_2O$ : 0,0988 g  
 $C = 46,2\%$ ,  $H = 5,3\%$ .

Aus den Durchschnittswerten würde sich eine empirische Formel  $C_{12}H_{19}O_{10}$  berechnen lassen. Ob nun beim Tee eine Analogie mit den beiden im Kaffee vorkommenden Säuren, der Kaffeegerbstoffsäure und der Chlorogensäure, vorliegt oder nicht, können wir nicht entscheiden. — Unsere Ausbeuten an Teegerbstoff waren sehr gering.

## 4. Der Sumachgerbstoff.

Der Sumachgerbstoff, welcher in Form eines feinen Pulvers in den Handel kommt, ist seinerzeit von Loewe<sup>6)</sup> untersucht worden; dieser Autor hat aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß der Gerbstoff mit dem Tannin identisch sei.

Nun liegt aber im Sumach ein Gerbstoff von ganz anderer Provenienz vor: denn Tannin ist ein pathogenes Produkt, während der Sumach normalerweise im Blatt auftritt. Wir haben versucht, an Hand unserer Isolierungsmethode Loewes Ansicht nachzuprüfen. — Nach erschöpfender Extraktion des Rohmaterials mittels Chloroform wurde in gewohnter Weise der Gerbstoff isoliert, welcher ein fast farbloses Pulver darstellte. — Im allgemeinen zeigte derselbe die gleichen Reaktionen, wie das Tannin, dagegen gab Barytwasser hier eine intensive hellgrüne Fällung, während es mit Tanninlösung eine solche von tief dunkelgrüner Farbe liefert. Hier sei angemerkt, daß eine Lösung der Schiff'schen  $\alpha$ -Digallussäure mit Barytwasser eine hellblaue Fällung gibt. — Bei der Analyse des Gerbstoffs ergab sich:

- I. Angewandte Substanz: 0,2100 g,  $CO_2$ : 0,3985 g,  
 $H_2O$ : 0,0756 g  
 $C = 51,86\%$ ,  $H = 4,024\%$ .
- II. Angewandte Substanz: 0,1948 g,  $CO_2$ : 0,3745 g,  
 $H_2O$ : 0,0727 g  
 $C = 52,41\%$ ,  $H = 4,18\%$ .
- („Tannin“:  $C = 52,17\%$ ,  $H = 3,106\%$ .)

Der Wasserstoffgehalt des Sumachgerbstoffs ist also höher, als der des Tannins. Eine einfache

<sup>6)</sup> Z. anal. Chem. 14, 44 (1875).

empirische Formel  $C_{16}H_{15}O_{10}$  läßt sich aus obigen Analysenwerten berechnen.

Eine Methoxylbestimmung ergab nun, daß wir diese empirische Formel verdoppeln und eine Methoxylgruppe darin annehmen müssen. 0,2083 g Gerbstoff lieferten 0,0452 g AgJ, entsprechend 5,799% Methoxyl.

Aus der Formel:

$$\frac{C_{16}H_{15}O_{10}}{x \cdot CH_3O} = \frac{100}{5,799}$$

berechnet sich  $x = 0,495$ , abgerundet = 0,5.

Vorstehende Untersuchung entstand auf Anregung des leider inzwischen verstorbenen Herrn Obermedizinalrats Prof. Dr. A. Hilger im Münchner kgl. Institut für angewandte Chemie. Wir werden unserem verehrten Lehrer ein dankbares Andenken bewahren.

## Füllmaterial für Schwefelsäuretürme.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 19./5. 1906.)

Unter obigem Titel gibt Herr Rudolf Heintz (diese Z. 19, 705 [1906]) eine Anpreisung der Guttman'schen „Kugeltürme“, die er insbesondere mit den vor vielen Jahren von mir erfundenen „Plattentürmen“ vergleicht, die ja in vielen Hunderten, wenn nicht Tausenden von Exemplaren in chemischen Fabriken der verschiedensten Art, am häufigsten in Schwefelsäure- und Salpetersäurefabriken verbreitet sind. Er rechnet dabei heraus, daß der Kugelturm viermal so wirksam wie der Plattenturm sei und für dieselben Kosten fünfmal soviel Nutzeffekt habe.

Es liegt mir durchaus fern, irgend etwas gegen den „Kugelturm“ sagen zu wollen, dessen sinnreiches Prinzip ich vollkommen würdige, und der sich ja auch weit verbreitet hat; ob auch in der Schwefelsäurefabrikation, ist mir nicht bekannt. Ich fühle mich jedoch verpflichtet, schon mit Rücksicht auf die zahlreichen Fabrikanten, die den Plattenturm angeschafft haben und benutzen, Verwahrung gegen die Art und Weise einzulegen, wie Herr Heintz diesen Turm gegenüber dem Kugelturm herabzusetzen sucht. Nicht ein einziges Resultat aus der Praxis wird von ihm angeführt, vielmehr operiert er ausschließlich mit Berechnungen auf dem Papiere, wobei er die absolut unbewiesene und sehr unwahrscheinliche Annahme macht, daß die ganze innere und äußere Oberfläche der Kugeln von der Berieselungsflüssigkeit benetzt sei, und daß diese Flüssigkeit sich ebenso innen und außen fortwährend erneuere, wie es allerdings bei den Plattentürmen notwendigerweise der Fall ist. Das trifft denn doch für die Kugeln gewiß nicht zu; noch weniger aber darf man außer acht lassen, daß beim Plattenturm die Gase gezwungen werden, vielfach durch Flüssigkeitshäutchen hindurchzubrechen, was die Reaktion enorm befördert. Bei den Kugeln kann aber hiervon nicht die Rede sein, da die Gase hier überall Kanäle finden, in denen sie ohne Widerstand aufsteigen können. Allerdings erfordert das bei den Plattentürmen einen stärkeren Zug, und in vielen Fällen

wird deshalb der Kugelturm leichter zu betreiben sein, aber heutzutage, wo in der Schwefelsäurefabrikation die mechanische Zugbeförderung sich immer allgemeiner Bahn bricht, spielt es gerade bei dieser gar keine Rolle, ob man mit etwas mehr oder weniger Druckverlust im Turme arbeitet; im Gegenteil treten bei höherem Drucke die Reaktionen um so besser ein.

Die reductio ad absurdum der Berechnungsweise des Herrn Heintz liegt darin, daß dabei der von ihm selbst verworfene Koksturm eine noch viel größere Leistungsfähigkeit für gleichen Preis als der Kugelturm haben müßte. Ich meinerseits ziehe den Kugelturm dem Koksturm entschieden vor, erstens weil in ersterem die Gaskanäle viel enger und viel regelmäßiger als in letzterem sind; zweitens weil in chemischer Beziehung der gebrannte Ton dem reduzierenden Koks weit überlegen ist. Aber daneben hat eben auch der Plattenturm seine richtige Stätte, namentlich in den Fällen, wo es sich nicht nur um eine mechanische Absorption, sondern auch um chemische Reaktionen handelt, wie bei den verschiedenen in der Schwefelsäurefabrikation verwendeten Arten von Türmen. Dies hier auszusprechen, gegenüber der einseitigen Behandlung des Gegenstandes durch Herrn Heintz, fühle ich mich um so mehr berechtigt, als ja die Patente für den Plattenturm längst abgelaufen sind, wenn auch seine Fabrikation (die nicht ganz leicht zu sein scheint) meines Wissens bisher nur von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg ausgeübt wird.

## Mechanische Röstöfen beim Bleikammerprozeß.

Von E. HARTMANN und F. BENKER.

(Eingeg. d. 17./4. 1906.)

Wir wiesen bereits in einer unserer jüngsten Veröffentlichungen (diese Z. 19, 132, [1906]) darauf hin, daß nun auch in Europa die mechanischen Röstöfen beim Bleikammerprozeß weiteren Eingang gefunden haben, und daß mit denselben die günstigsten Resultate erzielt worden sind.

Wir beabsichtigen, im folgenden die wichtigeren Konstruktionen, welche zurzeit bei uns in Gebrauch sind, zu besprechen, um damit gleichzeitig auch den irrigen Ansichten zu begegnen, welche nach anderen Veröffentlichungen der letzten Zeit (diese Z. 18, 1253—1254 [1905]) noch bei manchen Fachleuten über die Vorteile dieser Öfen obwalten.

Zum Schlusse werden wir dann noch den sogenannten Duccoofen besprechen, der bis dahin unbekannt sein dürfte, und welcher eine von den zurzeit gebräuchlichen mechanischen Öfen gänzlich abweichende Konstruktion aufweist.

Sämtliche jetzt bei uns benutzten mechanischen Öfen sind Modifikationen des von den Gebrüdern Mac Dougall in Liverpool erfundenen und nach diesen benannten Mac Dougallofens. — Die historische Entwicklung desselben wurde bereits von Prof. Lunge in seinem Handbuche der Schwefelsäurefabrikation, 3. Auflage, S. 296 ff. besprochen. Ferner verweisen wir auf den sehr interes-