

DIE CHEMIE

(Angewandte Chemie, Neue Folge)

56. Jahrgang, Nr. 51/52, Seiten 349-364, 25. Dezember 1943

Technische und wissenschaftliche Aufgaben und Ergebnisse auf dem Gebiet einheimischer Pflanzengerbstoffe^{*}

Von Prof. Dr. W. GRASSMANN u. Dr. W. KUNTARA, Kaiser Wilhelm Institut für Lederforschung, Die den

Das Problem einer Versorgung mit einheimischen Gerbstoffen ist eines der ältesten klar erkannten „Autarkieprobleme“ Deutschlands und darüber hinaus des europäischen Wirtschaftsraumes. 1753 wurden durch die Göttinger Akademie der Wissenschaften¹⁾, 1788 durch König Friedrich Wilhelm II. von Preußen²⁾ Preisaukschreiben für einen Ersatz der Eichenlohe durch andere Gerbstoffmittel erlassen. Neben einem allgemeinen Rückgang der Eichenwälder — ein Problem, das auch Friedrich der Große mit Sorge verfolgt hat³⁾ —, ist für diese Bestrebungen eine Naturkatastrophe Anlaß gewesen, die sich der schlechenden Versorgungskrise damals überlagert hat: Der Winter 1739/40 war nämlich der längste und kälteste des Jahrtausends, und an den Folgen der erlittenen Frostschädigungen ist im folgenden Jahrzehnt der größte Teil der deutschen Eichenbestände allmählich abgestorben⁴⁾. Die genannten Preisaukschreiben haben beachtliche Hinweise auf mancherlei einheimische Gerbstoffpflanzen und auf Möglichkeiten der Mineralgerbung gebracht; zu praktisch wichtigen Ergebnissen hat aber erst — etwa ein Jahrhundert später — die in Deutschland zunächst wenig beachtete und im Ausland zur technischen Reife entwickelte Entdeckung der Chrom-Gerbung (F. Knapp⁵⁾) geführt. Da in zunehmendem Maße billige und hochwertige Gerbstoffe tropischer Rohstoffgebiete zur Verfügung standen, ist im übrigen das Problem einer Selbstversorgung Deutschlands oder Europas mit Gerbstoffen bis kurz vor diesem Kriege völlig vernachlässigt und ungelöst geblieben. Erst die Entwicklungsarbeiten und Planungen in den letzten Vorkriegsjahren und z. T. in der Kriegszeit selbst haben hier grundlegenden Wandel geschaffen mit dem erfreulichen Ergebnis, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen im letzten Weltkrieg unsere Gerbstoffversorgung sichergestellt werden konnte und weiterhin sichergestellt bleiben wird.

Die einheimischen Pflanzengerbstoffe, deren Einsatz zurzeit praktisch in Frage kommt — von den synthetischen⁶⁾ und mineralischen Gerbstoffen wird in diesem Zusammenhang abgesehen —, sind die Gerbstoffe der Eichen- und Fichtenrinde; ihnen folgt mit sehr erheblichem Abstand der Gerbstoff der Weidenrinde. Verglichen mit ausländischen Gerbstoffmaterialien sind alle diese Gerbstoffmaterialien verhältnismäßig gerbstoffarm; tatsächlich galt es bisher als feststehend, daß das Vorkommen wirklich gerbstoffreicher Pflanzen ein Vorrecht tropischer und subtropischer Gebiete sei. Chemisch gehören die Gerbstoffe der Weide und der Fichte den Catechin-Gerbstoffen an. In der Eiche dürften neben Ellagen-Gerbstoff beträchtliche Anteile an Catechin-Gerbstoffen vorliegen.

Die hohe gerbereitechnische Qualität des Eichengerbstoffs ist unbestritten, die Möglichkeit seiner Gewinnung in Deutschland mengenmäßig aber leider beschränkt. Die Meinungen der Technik über den Gerbstoff der **Fichtenrinde** waren demgegenüber lange Zeit geteilt. Als Nachteil der Fichtenrinde gilt ein relativ geringer Gerbstoffgehalt, der im Mittel mit etwa 11% angegeben wurde⁷⁾, geringe Affinität zur Hautsubstanz und dementsprechend weniger starke Gerbwirkung, sowie vor allem die relativ geringe Eindringungs-

geschwindigkeit in die Haut, die wohl mit einem hohen Molekulargewicht des Gerbstoffes zusammenhängt. Doch sind nicht nur in der Ostmark früher gute Söhlleder ausschließlich mit Fichtenrinde hergestellt worden, sondern auch heute haben wieder zahlreiche Betriebe mit Fichte als Hauptgerbstoff erfolgreich zu arbeiten gelernt. Gerbereitechnisch ist also ein noch höher gesteigerter Einsatz des Fichtenrindengerbstoffes ohne weiteres möglich.

Theoretisch würde die in Deutschland anfallende Fichtenrinde zur Deckung unseres gesamten Gerbstoffbedarfs mehr als ausreichend sein. Tatsächlich konnte aber bisher trotz der unter Einsatz aller Betriebe erzielten sehr erheblichen Steigerung der Aufbringung doch nur knapp ein Viertel des Fichtenholzeinschlags für die Gerbindengewinnung nutzbar gemacht werden. Fichtengerbrinde konnte nämlich bisher praktisch nur dann gewonnen werden, wenn die Rinde geschält werden kann (Abb. 1), d. h., wenn sich an der Cambialschicht der Bast vom Holz löst. Dies ist nur von etwa Anfang Mai bis in die ersten Augusttage der Fall; es ist aber unmöglich und vom Standpunkt eines verantwortlichen Arbeitseinsatzes untragbar, den gesamten Fichtenholzeinschlag auf diese Zeit zusammenzudrängen, die noch dazu mit einer Spur des landwirtschaftlichen Arbeiterbedarfs zusammenfällt. Mit der während des ganzen übrigen Jahres anfallenden „Reppel-“ oder „Schnitzrinde“ (Abb. 2), die in Streifen geschnitten auf den Waldboden fällt und bisher, wenn überhaupt, nur ausnahmsweise und mit meist minimalem Gerbstoffgehalt gewonnen wurde, gehen alljährlich ungeheure Gerbstoffmengen verloren. Es waren also Wege zu suchen, um Fichtenrinde während des ganzen Jahres zu gewinnen; darüber hinaus mußte versucht werden, Qualität und Ausbeute des Fichtenrindengerbstoffes zu verbessern. Obwohl das gerbereitechnologische Bild des Fichtenrindengerbstoffs im wesentlichen als abgeschlossen gelten konnte⁸⁾, ist es gelungen, nicht nur Wege zur Lösung dieser Aufgaben zu finden, sondern neue Zusammenhänge aufzudecken, deren Verfolgung auch vom rein wissenschaftlichen Standpunkt aus reizvoll ist.

Mit anderer Fragestellung unternommene Versuche hatten zu unserer Überraschung ergeben, daß aus Fichtenrinde mittels Alkoholen oder Aceton viel größere Gerbstoffmengen herauszuholen sind als bei der Extraktion mit Wasser, wie sie bis dahin nicht nur für die technische Gerbstoffgewinnung, sondern

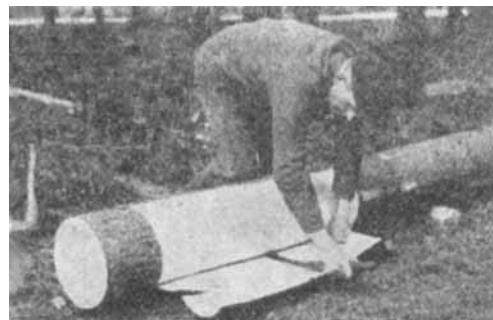


Abb. 1. Schälen der Fichtenrinde.



Abb. 2. Schnitzen der Rinde außerhalb der Saftzeit.

¹⁾ Der Inhalt dieses am 30. Mai 1942 auf einer internen Arbeitstagung über Rohstofffragen der Lederwirtschaft von W. Graßmann gehaltenen Vortrages wird im Hinblick auf inzwischen von anderer Seite erfolgte Mitteilungen (insbesondere *Sagosschen: Ledertechn.*, Bd. 1942, Heft 11, S. 81, und 1943, Heft 3, S. 17; V. Kubelka u. L. Masner: Coll. 1943, 33) nunmehr der Öffentlichkeit übergeben.

²⁾ Ungerannt, Nützl. Samml. 97, 1545, 1561 [1755], zit. n. Th. Körner in W. Graßmann: Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfabr., Bd. 1/1, S. 65.

³⁾ Ungerannt, Vossische Ztg. 117. Stück (27. IX. 1788), S. 897, zit. n. Th. Körner, ebd. S. 68.

⁴⁾ Patent Friedrichs d. Gr. v. 25. 9. 1753.

⁵⁾ Hausendorf, Z. f. Forst- u. Jagdwesen 72, 3 [1940].

⁶⁾ F. Knapp: Natur u. Wisen d. Gerberei u. d. Leders, Stuttgart 1858.

⁷⁾ Vgl. dazu z. B. H. Herfeld, diese Ztschr. 48, 3, 60 [1935]; W. Graßmann u. A. Michael, ebenda 51, 547 [1939].

⁸⁾ J. Paessler, Collegium 1917, 14; H. Graßmann: Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfabr., II/1, 47 [1931]; W. Vogel, ebenda, S. 252.

⁹⁾ P. Stather, Collegium 1939, 561; 1941, 181.

Tabelle 1. Gerbstoffausbeuten bei der sulfitierenden Extraktion von Fichtenrinde in der Batterie.

| Angaben über Extraktion | An-gewandte Rinde | % Gerbstoff*) | | Sulfit-Zusatz | | Gerbstoffausbeute | | | Ausgelaugte Rinde **) % Gerbstoff | |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|---|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | | off. | sulf. | % *) | zu Ge-fäß Nr. | % auf Rinde | % auf Analyse | Anteil-zahl | off. | sulf. |
| Versuchsbatterie mit 6 Gliedern zu 20 l, Umlaufzeit 48 h (keine Nachtschicht), 1 Brühenzug | Fichte | 11,0 | 19,7 | — | 4 | 7,8 11,8 | 71 108 | 60 | 3,3 3,8 | 6,9 4,4 |
| | Fichte | 10,6 | 18,2 | 3,0 S | 4 | 8,2 10,7 | 77 102 | 56 67 | 2,1 4,1 | 5,5 5,1 |
| Versuchsbatterie, 6gliedrig, 5 l, Umlaufzeit 48 h (keine Nachtschicht), 2 Brühenzüge | Fichte | 10,2 | 18,0 | — | — | 10,4 15,8 3,0 S | 102 155 4 | 58 61 63 | 2,6 2,2 1,6 | 4,2 2,1 2,7 |
| | Fichte | 11,7 13,0 13,8 12,4 13,9 | 18,8 19,5 20,4 19,6 19,9 | 1,5 S 0,75S+0,75BS †† | 2 2 2 2 2 | 9,9 15,3† 18,6† 18,5† 19,0† | 85 118 135 149 137 | 55 62 67 61 60 | 1,6 4,3 2,1 3,9 3,2 | 8,5 2,0 1,7 2,8 3,1 |
| Betriebsbatterie mit 6 Gefäßen zu 4 m³, Umlaufzeit 48–60 h (keine Nachtschicht), 2 Brühenzüge | Fichte | 13,0 | 18,1 | 3,0 S | 9 | 14,0 | 108 | 60 | 3,0 | 2,2 |
| Betriebsbatterie mit 9 Gefäßen zu 8 m³, Umlaufzeit 36 h, kontinuierlicher Betrieb (Nachtschicht), 2 Brühenzüge | Fichten-Sauerlohe aus Treibfarben | 8,0 | 10,1 | — | — | 3,5 | 44 | 45 | 3,4 | 5,9 |
| | Fichten-Sauerlohe aus Treibfarben | 7,6 | 10,3 | 1,5 S | 4 | 6,7 | 88 | 54 | 3,8 | 4,6 |

*) Bezogen auf Rinde von 15% H₂O.**) Bezogen auf angewandte Rinde und 15% H₂O.
† Die Ausbeuten wurden mehrmals in mehrmonatlichen Abständen kontrolliert, die letzte enthalten) im März 1943 nach etwa einjähriger Betriebsdauer.

†† S = Natriumsulfit; BS = Natriumbisulfit.

auch für die analytische Gerbstoffbestimmung an pflanzlichen Gerbstoffmaterialien allein üblich war^{9a}). Ein Teil des zusätzlich gewonnenen Gerbstoffs war wasserunlöslich, aber durch eine Behandlung mit Sulfiten in wasserlösliche Form überführbar, ein Verhalten, das für die durch Kondensation der Catechine entstehenden hochmolekularen Phlobaphene charakteristisch ist. Viel einfacher war die zusätzliche Gewinnung der Phlobaphene und damit eine unerwartet große Steigerung der Gerbstoffausbeute zu erreichen, wenn die Rinde selbst mit Sulfiten aufgeschlossen und anschließend mit Wasser extrahiert wurde.

In Fichtenrinde (und zahlreichen anderen gerbstoffhaltigen Rinden und Borken) sind demnach neben dem bisher allein beachteten wasserlöslichen Gerbstoff große Mengen von Phlobaphenen enthalten, die durch Sulfite wasserlöslich und verwertbar gemacht werden können. Während die normale Analyse der Fichtenrinde etwa 11–12% wasserlöslichen Gerbstoff angezeigt hatte, von denen bei der bisher üblichen Extraktion mit Wasser etwa 7,5–10% technisch gewonnen wurden, können durch einen sulfitierenden Aufschluß vor oder während der Extraktion etwa 13–19%, also rd. doppelt soviel Gerbstoff erhalten werden. Bei Kiefern- oder Lärchenborke können überhaupt nur durch einen sulfitierenden Aufschluß wirtschaftlich in Betracht kommende Gerbstoffmengen erhalten werden (vgl. Tabellen 1–4).

Über diese Ergebnisse ist von uns seit 1938 wiederholt berichtet worden^{9b}); trotzdem hat sich die „sulfitierende Extraktion“ der Fichtenrinde nur langsam und in größerem Umfange erst seit 1942 durchgesetzt; heute gelangt sie allgemein und mit besten Ergebnissen zur Anwendung.

Der Grund für die starke Zurückhaltung der Praxis gegenüber der von uns empfohlenen Arbeitsweise dürfte darin zu suchen sein, daß gegen die Verwendung von Sulfiten bei der Extraktion von Gerbstoffmaterialien gewisse Bedenken vom Standpunkt der Gerbstoffqualität geltend gemacht werden können und bis in die allerjüngste Zeit von namhaften Fachvertretern vorgebracht wurden¹⁰). Tatsächlich kann durch eine Sulfitierung, jedoch nur unter ungeeigneten Bedingungen, der gerberische Wert von Gerbstoffen verschlechtert werden¹¹). Es ist daher zu begrüßen, daß inzwischen nunmehr auch F. Stather u. J. A. Sagoschen¹²) sich, unter Richtigstellung der früher vorgebrachten Bedenken, für eine allgemeine Einführung der sulfitierenden Extraktion von Fichtenrinden einsetzen.

Im übrigen ist die Mitverwendung von Sulfiten bei der Extraktion von Quebracho- und Elchenholz der Praxis ebenso wie die Verwendung von Sulfiten zum Auflösen des „Unlöslichen“ in fertigen Gerbstoffen lange bekannt. Die Extraktion von Gerbstoffen in Gegenwart von Sulfiten dagegen haben etwas ausführlicher nur einige russische Autoren untersucht und Steigerungen

der Gerbstoffausbeuten beobachtet¹³). In fast allen diesen Versuchen hat indessen die durch sulfitierende Extraktion erzielte Gerbstoffausbeute, die im allg. nur bis zu 15% höher gefunden wurde als bei wässriger Extraktion, den in der Rinde analytisch ermittelten Gerbstoffgehalt bestenfalls annähernd erreicht, aber nicht übertroffen, und die Autoren fassen demnach die Wirkung der Sulfite im wesentlichen nur als eine Beschleunigung und Vervollständigung der Gerbstoffextraktion auf.

Tab. 1¹⁴) gibt einen Überblick über die in technischen Versuchen und in kontinuierlichem Betrieb erzielten Ausbeuten, die selbst bei Ver-

wendung kleiner Sulfit-Mengen in allen Fällen wesentlich höher, in einzelnen Beispielen 100% höher liegen als bei der Extraktion mit Wasser allein, so daß die auf Grund der offiziellen Analyse bestenfalls zu erwartenden Ausbeuten erheblich überschritten werden können. Die Anteilzahl der Extrakte findet man dabei¹⁵) ausnahmslos und mitunter nicht unbeträchtlich verbessert. Auf die technischen Einzelheiten der sulfitierenden Extraktion, deren Diskussion inzwischen in der Literatur begonnen hat¹⁶), kann an dieser Stelle nicht ausführlich eingegangen werden.

Aus der Erkenntnis, daß alle Gerbrinden neben dem bis dahin allein analytisch ermittelten und praktisch verwerteten wasserlöslichen Gerbstoff noch mehr oder weniger große Mengen technisch gleichfalls verwertbarer kondensierter unlöslicher Gerbstoffe enthalten, ergibt sich die Notwendigkeit, an einem größeren Material pflanzlicher Gerbstoffen den wasserlöslichen Gerbstoff nach der üblichen Methode einerseits und den Gesamtgerbstoff¹⁷) unter Miterfassung der Phlobaphene andererseits zu ermitteln. Den Quotienten beider Werte, also den Ausdruck $Q = \frac{\text{Gesamtgerbstoff}}{\text{wasserlöslicher Gerbstoff}}$ bezeichnen wir als „Phlobaphenzahl“.

Tab. 2 zeigt für eine Reihe von Fichtenschäl- und Reppelrinden die ermittelten Werte für wasserlöslichen und Gesamtgerbstoff sowie das Verhältnis beider Größen (Q), wobei die Rinden nach ansteigenden Werten der Phlobaphenzahl geordnet wurden. Die Tabelle läßt deutlich erkennen, daß der Wert der Phlobaphenzahl in ausgesprochener Weise abhängt von dem Grad der Schädigung, welche eine Gerbrinde erfahren hat. Für beste, rasch und schonend getrocknete Fichterinden sind, unabhängig von der Höhe des Gerbstoffgehaltes selbst, Phlobaphenzahlen von etwa 1,3, für mittlere Handelsrinden Phlobaphenzahlen von etwa 1,3–1,5 und für ausgesprochen schlechte oder verdorbene Schälrinden Phlobaphenzahlen von 1,8 und darüber charakteristisch, während bei Reppelrinden die Phlobaphenzahl auf noch höhere Werte ansteigen kann. Wir haben damit erstmals ein Kriterium für die Qualität einer Fichtenrinde gewonnen, die durch die übliche Analyse in keiner Weise gekennzeichnet werden kann.

Wie die Versuche zeigen, kommt es bei Rinden, die unter ungünstigen Bedingungen in feuchtem Zustand im Freien

^{12a} W. Graßmann u. W. Kuntara, Collegium 1941, 98.
^{12b} W. Graßmann, druckschriftl. Ber. üb. d. Tätigkeit d. KWI. f. Lederforschg. i. Dresden v. 7. 11. 1939; W. Graßmann u. W. Kuntara, Collegium 1941, 187; W. Graßmann, Mitt. d. Bezirksverb. Groß-Berlin u. Mark Brandenburg d. VDCh 1942, Nr. 4; W. Graßmann, Beitr. z. Kenntnis u. Gewinnung einheim. Pflanzengerbstoffe, Vortr. anlässl. d. Kuratoriumssitzg. KWI. f. Lederforsch., Dresden, 29. 11. 1940; W. Graßmann, Vortr. u. a. d. Tage d. Fachgr. Lederz. Ind. i. München, 18. 11. 1938; a. d. Reichsarbeits-tagg. d. Fachabtlg. Leder- u. Schuhbedarfssartikel d. Wirtschaftstr. Leder in Köln, 17. 6. 1939; ferner vor den Bez.-Gruppen d. VDCh in Berlin, Essen, Halle, Dresden, Darmstadt, Hamburg, Kassel, Febr./März 1942.

^{12c} Vgl. dazu auch W. Vogel: Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfabr. II/1, S. 310 [1931].

^{12d} F. Stather u. H. Herfeld u. H. Schöpel, Collegium 1939, 561.

^{12e} Ledertechn. Rdsch. 34, 9 [1942].

¹³ In Übereinstimmung mit Sagoschen, l. c., aber entgegen den Angaben von Vogel, l. c.
¹⁴ F. Stather u. J. A. Sagoschen, Ledertechn. Rdsch. 34, 2 [1942], vgl. dazu weiter J. A. Sagoschen l. c., V. Kubelka u. L. Masner l. c.
¹⁵ Die Methodik für die Ermittlung des Gesamtgerbstoffs (vgl. a. Collegium 1941, 188) wird demnächst an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Tabelle 2. Wasserlöslicher Gerbstoff (off. Analyse) und Gesamtgerbstoff (sulf. Extraktion) einiger Schäl- und Reppelrinden.

| Schälzeit | Herkunft | | % Gerbstoff | | Q |
|-------------|----------------|---|-------------|--------|------|
| | | | löslich | Gesamt | |
| 1939 | Klagenfurt | Gute Kärntner Schälrinde | 11,7 | 14,9 | 1,27 |
| 25. 5. 1940 | Bärenfels | Schälrinde im Laboratorium getrocknet | 15,1 | 19,2 | 1,27 |
| 18. 7. 1940 | Oberwiesenthal | Schälrinde im Laboratorium getrocknet | 13,4 | 18,1 | 1,35 |
| 25. 5. 1940 | Bärenfels | Schälrinde im Walde getrocknet (13 Wochen) | 15,2 | 22,2 | 1,46 |
| 1939 | Unbekannt | Handelschälrinde | 15,1 | 21,6 | 1,43 |
| 1939 | Unbekannt | Handelschälrinde | 10,8 | 17,2 | 1,59 |
| 1939 | Kufstein | Verregnete Schälrinde | 12,3 | 19,4 | 1,58 |
| 5. 6. 1940 | Bärenfels | 8 Wochen an feuchtem Standort in Metern gestandene Schälrinde | 14,8 | 21,4 | 1,50 |
| 5. 6. 1940 | Bärenfels | 11 Wochen an feuchtem Standort in Metern gestandene Schälrinde | 11,3 | 17,5 | 1,55 |
| 5. 6. 1940 | Bärenfels | 11 Wochen an feuchtem Standort in Metern gestandene Schälrinde, verdorbene Stücke | 9,2 | 21,2 | 2,30 |
| 26. 2. 1940 | Weißer Hirsch | Auf dem Dachboden getrocknete Reppelrinde (2 Monate) | 12,8 | 19,9 | 1,55 |
| 1939 | Unbekannt | Schlechte Handelschälrinde | 10,0 | 20,0 | 2,00 |
| 1939 | Bärenfels | Von 1939 bis Juli 1940 im Walde gestandene Schälrinde | 12,0 | 22,2 | 1,85 |
| 22. 5. 1940 | Bärenfels | 9 Tage über Stangen im Freien gelagerte Reppelrinde | 9,2 | 18,4 | 2,00 |
| Okt. 1939 | Bärenfels | Von Okt. 1939 bis April 1940 auf dem Waldboden gelagerte Reppelrinde | 3,1 | 10,4 | 3,39 |
| Mai 1939 | Bärenfels | Von Mai 1939 bis April 1940 auf dem Waldboden gelagerte Reppelrinde | 2,2 | 9,2 | 4,18 |

lagern, nicht etwa zu einem Verschwinden des Gerbstoffs, wie bisher angenommen wurde, sondern es erfolgt eine Umwandlung des ursprünglich relativ niedermolekularen Catechin-Gerbstoffs in hochmolekulare Kondensationsprodukte und schließlich in unlösliche Phlobaphene. Erst bei sehr starker Schädigung der Rinde kommt es schließlich zu einer irreversiblen Zerstörung des Gerbstoffs der Rinde. Die Umwandlung des Gerbstoffs in hochmolekulare Verbindungen ist das Ergebnis postmortaler Vorgänge; sie erfolgt bei Reppelrinden weit rascher als bei Schälrinden, aber auch mehr oder weniger schnell bei Rinden, die am geschlagenen Holz im Freien lagern (vgl. Abb. 6).

Eine Umwandlung wasserlöslicher Gerbstoffe in unlösliche Phlobaphene erfolgt aber nicht nur in der absterbenden oder feucht lagernden Rinde, sondern auch bei der Bildung der Borke. Entgegen der bisherigen Annahme, die nur den wasserlöslichen Gerbstoffanteile berücksichtigte, zeigt sich weiter, daß der Gesamtgerbstoff auch im Borkenanteil bemerkenswert hoch ist (16,5% im Mittel). Dementsprechend weist im Mittel die Bastschicht immer niedrige (1,11), die Borke immer mehr oder weniger stark erhöhte Phlobaphenzahlen (1,92) auf (Tab. 3). Auch im Alter nimmt der Gesamt-

Stammes von oben nach unten, entsprechend der zunehmenden Verborkung, ein Absinken des wasserlöslichen Gerbstoffes bei meist annähernder Konstanz des Gesamtgerbstoffs.

Die Erkenntnis, daß auch aus reinem Borkenmaterial durch sulfitierenden Aufschluß noch sehr erhebliche Mengen wasserlöslicher Gerbstoffe gewonnen werden können, bedeutet eine erhebliche Erweiterung der zur Deckung unseres Gerbstoffbedarfes gegebenen Möglichkeiten.

Es hat sich nun weiterhin ergeben, daß die Umwandlung in Phlobaphene und wahrscheinlich die gesamte Catechin-Kondensation ein enzymatischer Vorgang ist. Unterwirft man nämlich die Stämme vor dem Schälen einer Dämpfung, so zeigen die Rinden einen auffällig hohen Gehalt an wasserlöslichem Gerbstoff (bei schwachborkiger Rinde z. B. 17—19%), dem nur ein ganz geringer Phlobaphengehalt gegenübersteht Abb. 3. Die Umwandlung in Phlobaphene, die auch beim raschen Trocknen der Rinde unvermeidlich ist, unterbleibt also, wenn die Enzyme der Rinde vor der Trocknung durch Dämpfen oder durch Enzymgifte inaktiviert wurden. Auch in feuchten Zustand ist der Gerbstoff gedämpfter Rinde völlig beständig, während bei ungedämpfter Rinde, besonders rasch im weitgehend zerkleinerten Zustand (Abb. 4), Umwandlung in Phlobaphene erfolgt.

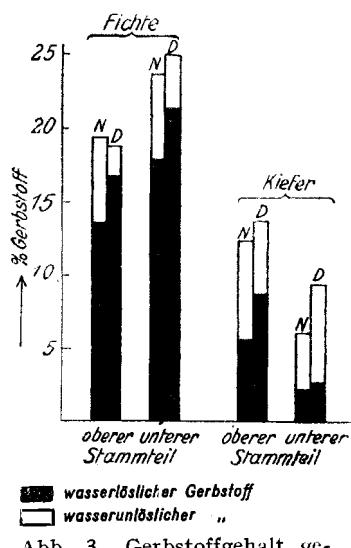


Abb. 3. Gerbstoffgehalt gedämpfter (D) und ungedämpfter (N) Fichten- und Kiefern-rinde.

Tabelle 3. Verteilung des Gerbstoffs auf Bast und Borke von Fichtenrinde*).

| Baum gefällt am | Herkunft | | Bast | | Borke | | | |
|-----------------|---------------------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|------|------|
| | | | % Gerbstoff | | % Gerbstoff | | | |
| | | | löslich | Gesamt | löslich | Gesamt | | |
| 5.12.1940 | Bärenfels (Erzgebirge) | | 20,8 | 24,0 | 1,15 | 9,5 | 18,0 | 1,90 |
| 7. 1. 1941 | Bärenfels | | 21,0 | 23,0 | 1,09 | 10,1 | 17,3 | 1,71 |
| 10. 2. 1941 | Bärenfels | | 15,5 | 17,8 | 1,15 | 7,6 | 10,5 | 1,38 |
| 10. 3. 1941 | Bärenfels | | 16,2 | 16,5 | 1,02 | 8,5 | 14,2 | 1,67 |
| 8.11.1940 | Bärenfels | | 19,5 | 20,2 | 1,03 | 8,7 | 15,7 | 1,81 |
| 15.11.1940 | Ullersdorf (Bez. Dresden) | | 18,7 | 22,0 | 1,18 | 12,0 | 19,1 | 1,59 |
| 13.12.1940 | Ullersdorf | | 22,2 | 24,8 | 1,12 | 10,2 | 19,6 | 1,92 |
| 19. 1. 1941 | Ullersdorf | | 14,3 | 18,1 | 1,26 | 6,4 | 16,5 | 2,58 |
| 20. 2. 1941 | Ullersdorf | | 13,1 | 15,2 | 1,16 | 11,3 | 18,1 | 1,60 |
| 31. 3. 1941 | Ullersdorf | | 16,3 | 17,9 | 1,10 | 10,2 | 15,4 | 1,51 |
| 6. 5. 1941 | Ullersdorf | | 22,5 | 22,4 | 1,00 | 10,9 | 17,3 | 1,92 |
| | | Mittel | 19,3 | 21,7 | 1,11 | 9,6 | 16,5 | 1,92 |

* Die Rinden wurden am Stammblock gedämpft, abgeschält und getrocknet.

gerbstoffgehalt meistens nicht sehr stark ab, während der wasserlösliche Gerbstoff auf minimale Werte zurückgehen kann (Tab. 4). Ebenso findet man innerhalb des einzelnen

Tabelle 4. Wasserlöslicher und gesamter Gerbstoff verschiedener Rinden und Borken.

| | Herkunft | % Gerbstoff | | Q |
|--|----------|-------------|--------|------|
| | | löslich | Gesamt | |
| Eiche, Spiegelrinde | | 10,2 | 11,7 | 1,15 |
| Eiche, 50jährig, Borke | | 9,2 | 12,3 | 1,34 |
| Eiche, 70jährig, Borke | | 7,9 | 12,9 | 1,63 |
| Eiche, 180jährig, Borke | | 6,8 | 11,6 | 1,71 |
| Kiefer, 72jährig, oberes Stammblock | | 5,5 | 12,1 | 2,20 |
| Kiefer, 72jährig, unteres Stammblock (Borke) | | 2,2 | 6,0 | 2,73 |
| Lärche, Tamsweg, 40jährig | | 13,8 | 18,4 | 1,38 |
| Lärche, Tamsweg, 120jährig | | 7,9 | 18,1 | 2,30 |
| Lärche, Tamsweg, 250jährig | | 3,7 | 17,7 | 4,84 |
| Lärche, Spital, 25jährig | | 9,8 | 16,1 | 1,66 |
| Lärche, Spital, 80jährig | | 5,3 | 12,3 | 2,32 |
| Lärche, Spital, 110jährig | | 3,0 | 9,8 | 3,27 |

Abb. 4. Abnahme des wasserlöslichen Gerbstoffs in weitgehend zerkleinerter Fichtenrinde bei Lagerung in feuchter Atmosphäre.

Das Auswaschen durch den Regen oder die Zerstörung des Gerbstoffs durch Schimmelbefall — Faktoren, die die Praxis bisher für die rasche Abnahme des (wasserlöslichen) Gerbstoffs bei im Freien lagernden Reppelrinden verantwortlich gemacht hat —, sind gegenüber dieser Umwandlung durch die Enzyme der Rinde selbst nur von ganz untergeordneter Bedeutung. Beim Lagern ungedämpfter Reppelrinde im Freien erfolgt wohl ein rascher Rückgang des bisher allein beachteten wasserlöslichen Gerbstoffs; aber fast der gesamte „verschwundene“ Gerbstoff findet sich als Phlobaphen in der Rinde wieder, und nicht etwa im ablaufenden Regenwasser, das, wie unsere Versuche ergeben haben, nur verschwindende Gerbstoffmengen enthält. Bei der gedämpften Rinde unterbleibt diese Veränderung; dabei bleibt der Gerbstoff, trotz des meist kräftigen Schimmelbefalls, nicht nur seiner Menge nach über lange Zeit erhalten, sondern er bleibt auch hell in der Farbe und niedermolekular, was technisch wichtig ist.

In den Versuchen der Abb. 5 wurde durch Suspensionen fein zerkleinerter Rinde Sauerstoff durchgeleitet. Man findet raschen Rückgang des wasserlöslichen Gerbstoffes, aber nur eine geringfügige Minderung des Gesamtgerbstoffs, also im wesentlichen Übergang in Phlobaphene. Die Veränderung unterbleibt vollständig oder doch zum größten Teil, wenn die Enzyme der Rinde durch Dämpfen zerstört oder mit H_2S oder

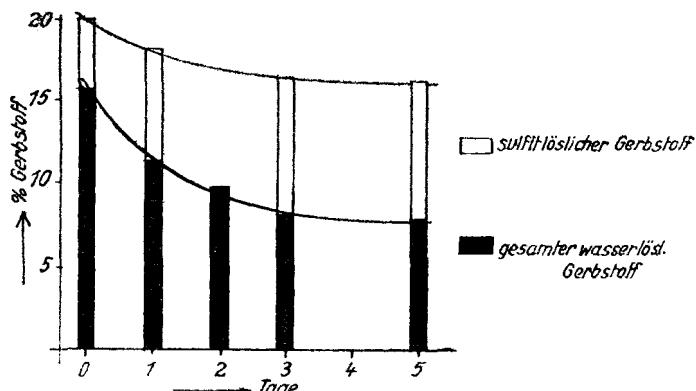


Abb. 5. Abnahme des Gerbstoffgehalts in Suspensionen gemahlener Fichtenrinde beim Durchleiten von Sauerstoff.

SO_2 vergiftet werden oder wenn der Sauerstoff durch Stickstoff oder Kohlensäure ersetzt wurde (Tabelle 5).

Tabelle 5. Verhalten des wasserlöslichen Gerbstoffes der Fichtenrinde in Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff.

| | Durchleiten von | Wasserlöslicher Gerbstoff in % nach Tagen | | | | |
|---|-----------------|---|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 |
| Rinde unerhitzt | Sauerstoff | 15,8 | 11,4 | 10,1 | 8,2 | 8,0 |
| Rinde aufgekocht | Sauerstoff | 15,8 | 15,6 | 16,0 | 14,2 | 15,2 |
| Rinde unerhitzt | Stickstoff | 15,8 | 14,2 | — | — | — |
| Rinde unerhitzt | Kohlensäure | 15,8 | — | 13,7 | — | — |
| Rinde unerhitzt mit Schwefelwasserstoff behandelt | Sauerstoff | 15,8 | — | 14,2 | — | — |
| Rinde mit SO_2 behandelt | Sauerstoff | 16,6 | — | — | 16,7 | — |

Wir gelangen also zu dem Ergebnis, daß die biologische Phlobaphen-Bildung ein enzymatischer und oxydative Vorgang ist. Man wird dabei an oxidative Kondensationen unter Einwirkung von spezifischen Enzymen aus der Gruppe der Polyphenoloxydases mit chinoiden Verbindungen als Zwischengliedern denken können. Eine eingehende Untersuchung der oxydierenden und kondensierenden Enzyme der Rinde und ihrer Substrate, der Gerbstoffe und ihrer polyphenol-artigen Vorstufen sowie des Mechanismus des enzymatischen Kondensationsvorganges behalten wir uns vor.

Unsere Ergebnisse führen zu einem einfachen Verfahren, um die Umwandlung des Gerbstoffes in höhermolekulare Kondensationsprodukte zu verhindern. Dieses besteht darin, die Rinden möglichst kurz nach dem Schälen bzw. Reppeln zu erhitzen bzw. zu dämpfen oder die gerbstoffverändernden Enzyme durch Enzymgifte auszuschalten und auf diese Weise den Gerbstoff zu „konservieren“¹⁸⁾. Die Dämpfung läßt sich in den fahrbaren Kartoffeldämpferkolonnen der Landwirtschaft, die chemische Konservierung durch Behandlung mit Bisulfit einfach und wirtschaftlich durchführen. Die Schwierigkeiten der Sammlung und des raschen Abtransports der Rinde zur Dämpfstelle konnten durch eine zweckentsprechende Organisation unter Mitarbeit der forstlichen Dienststellen überwunden werden. Die durchgeföhrten Großversuche haben Reppelrinden geliefert, deren Gehalt an wasserlöslichem Gerbstoff bei etwa 13,5—15% lag, also nicht unerheblich höher als bei besten Schälrinden¹⁹⁾. Der Gerbstoff gedämpfter Rinden

ist auch nach längerer Lagerung in feuchtem Zustand hell, weitgehend niedermolekular und leicht in Wasser löslich; im Gegensatz zum Gerbstoff der normalen Fichtenrindenextrakte wird er durch Kochsalz-Sättigung überhaupt nicht ausgesalzen.

Angesichts der großen Mengen

Fichtenholz, die in unsere Zellstoff- und Cellulose-Fabriken gelangen, wäre es vielleicht richtiger, sie in der Rinde zu belassen und erst in der Fabrik, wo Abwärme und Apparaturen zur Verfügung stehen, zu dämpfen, zu schälen und die Rinde zu trocknen. Dieser an sich verlockende Weg wird aber stark eingeschränkt durch den Umstand, daß der Gerbstoff der am Holz befindlichen Rinden bei den im Walde lagernden Prügel- und Stangenholzern außerordentlich rasch zurückgeht oder richtiger in der Hauptsache einer Umwandlung in Phlobaphene unterliegt (Abb. 6). Dies gilt wenigstens für die Lagerung während des Sommers und Herbstes; im Winter dagegen finden wir den Gerbstoffgehalt der Rinden weitgehend konstant.

Auch bei weitest gehender Steigerung der Gerbstoffgewinnung aus Fichtenrinde kann unsere Lederwirtschaft den außerordentlich hochwertigen Gerbstoff aus Eichenrinde nicht entbehren. Nun beruht unsere Gesamtversorgung mit Eichenschälrinden auf dem Schälen von etwa 18jährigen Eichenstockaustritten, die in den sog. Eichenhaubergen gewonnen werden. Die bei dieser uralten Arbeitsform erzielte Bodennutzung ist aber leider so gering und der Bedarf an Arbeitskräften verhältnismäßig hoch, so daß der Eichenhauberg gegenüber rationelleren forstwirtschaftlichen Betriebsformen auf die Dauer nicht bestehen kann und ständig zurückgeht. Die Möglichkeit, auch die Rinde älterer Eichen sowie die Rinde der außerhalb der Saftzeit zum Einschlag kommenden Eichen für Gerbzwecke zu nutzen, scheint nach neueren Versuchen im Prinzip gegeben. Dabei ergeben sich ähnliche Aufgabenstellungen und Lösungen, wie sie im Falle der Fichtenrinde geschildert wurden.

Tabelle 6.
Gerbstoffgehalt der Blätter von *Rhus typhina* (Hirschkolbensumach).
(In % des Trockengewichtes)

| | | Gerbstoff % | Nicht-gerbstoff % | Anteilzahl |
|-------------|-------------------------------------|-------------|-------------------|------------|
| 7. 7. 1939 | Tharandt | 25,7*) | 28,4 | 47 |
| 15. 7. 1939 | Tharandt | 32,0*) | 22,0 | 59 |
| 24. 8. 1939 | Tharandt | 34,7*) | 24,6 | 58 |
| 1. 9. 1939 | Tharandt | 36,5*) | 15,5 | 70 |
| 2. 10. 1939 | Tharandt | 40,0*) | 19,3 | 68 |
| 8. 11. 1939 | Dresden, KWI. (Halbschatten) | 22,5*) | 27,9 | 44 |
| | Eberswalde | 29,0*) | 21,5 | 57 |
| 21. 9. 1940 | Tharandt | 34,5 | 15,4 | 69 |
| 1. 10. 1940 | Tharandt | 32,5 | 19,4 | 62 |
| 1. 10. 1940 | Tharandt | 35,5 | 17,5 | 67 |
| Okt. 1940 | Tharandt, „Rippe“ (Eichwald) | 34,9 | 19,2 | 65 |
| Okt. 1940 | Tharandt, „Mulde“ (Eichwald) | 28,3 | 22,5 | 56 |
| Okt. 1940 | Tharandt, Brüderweg, Südlage | 31,7 | 17,7 | 64 |
| Okt. 1940 | Tharandt, Kiefernbestand, Kümmelbl. | 36,9 | 13,1 | 74 |
| Okt. 1940 | Tharandt, Kiefernbestand, normal... | 21,4 | 22,8 | 49 |
| Okt. 1940 | Tharandt, Kiefernbestand, normal... | 38,0 | 20,5 | 68 |
| Okt. 1940 | Dresden, KWI. | 17,2 | 25,4 | 40 |
| Okt. 1940 | Dresden, Bismarckplatz | 20,9 | 20,7 | 50 |
| Okt. 1940 | Müncheberg, Buckow | 24,6 | 19,0 | 57 |
| Okt. 1940 | Müncheberg, Staatsforst | 36,8 | 19,0 | 66 |
| Okt. 1940 | Geisenheim a. Rh. | 32,5 | 13,6 | 71 |
| Okt. 1940 | Geisenheim a. Rh. | 35,2 | 15,5 | 60 |
| Okt. 1940 | Villach, Forstgarten | 19,9 | 18,9 | 57 |
| Okt. 1940 | Villach, Pogörlich | 40,0 | 16,1 | 71 |
| Okt. 1940 | Bergen auf Rügen, Silberfuchsfarm | 22,4 | 21,4 | 51 |
| Okt. 1940 | Valenzzinen (Ostpr.) | 17,4 | 20,6 | 46 |
| Okt. 1940 | Grimmitz (Uckermark) | 48,0(*) | 13,0 | 78 |
| | Sizilianischer Sumach, im Mittel | 29,5 | 16,4 | 64 |

*) Erschöpfende Auslaugung mit Wasser.

Eine Möglichkeit, den Eichenhauberg zu erhalten, bestünde u. U. auch, wenn es gelänge, seine Rentabilität durch irgendeine Zwischenutzung zu verbessern. Hier wäre z. B. an einen kombinierten Anbau mit dem rasch wachsenden **Hirschkolbensumach** (*Rhus typhina*) zu denken. Unsere Anbauversuche²⁰⁾ in etwa 15 über das Reichsgebiet verteilten Versuchspflanzungen mit rd. 7000 Pflanzen haben ergeben, daß der Hirschkolbensumach in bezug auf die Standortbedingungen genügsam und überraschend frosthart ist. Der Gerbstoffgehalt von Blättern der Ernte 1939 und 1940 lag zwischen 18 und 48(%), im Mittel bei 35% (Tab. 6). Die Versuche der beiden folgenden Jahre haben i. allg. einen etwas geringeren Gerbstoffgehalt ergeben, doch sind wiederum zahlreiche Vorkommen mit hohen, bei etwa 35—40% gelegenen Gerbstoffgehalten angetroffen worden. Hirschkolbensumach ist damit die mit Abstand gerbstoffreichste Pflanze, die in Deutschland gedeiht. Die gefundenen Gerbstoffzahlen zeigen, daß das Vorkommen gerbstoffreicher Pflanzen kein Vorrecht tropischer Gebiete zu sein braucht.

Eingeg. 15. Mai 1943. [A. 24.]

¹⁸⁾ D. R. P. 734416 v. 2. 3. 1940. Vgl. dazu W. Graßmann u. W. Kuntara, Phlobaphene, Dämpfungsverfahren u. sulfatierende Extraktion, Lederind. 88, 85 [1943].
¹⁹⁾ Vgl. dazu Sommer, Deutscher Holzanzeiger Nr. 67 u. 70 v. 10. u. 21. VII. 1943.