

Technische und wissenschaftliche Aufgaben und Ergebnisse auf dem Gebiet einheimischer Pflanzengerbstoffe*)

Von Prof. Dr. W. GRASSMANN u. Dr. W. KUNTARA, Kaiser-Wilhelm-Institut f. Lederforschung, Berlin

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⁾ Preisausschreiben für einen Ersatz der Eichenlohe durch andere Gerbmittel 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 schleichenden 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 Preisausschreiben 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 Chromgerbung (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 Gerbmateriale sind alle diese Gerbmateriale 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 Eichengerbstoffes 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 Sohlleder 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 Gerbstoffbedarfes mehr als ausreichend sein. Tatsächlich konnte aber bisher trotz der unter Einsatz aller Beteiligten erzielten sehr erheblichen Steigerung der Aufbringung doch nur knapp ein Viertel des Fichtenholzeinschlages für die Gerbrindengewinnung 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 vernünftigen Arbeitseinsatzes untragbar, den gesamten Fichtenholzeinschlag auf diese Zeit zusammenzudrängen, die noch dazu mit einer Spitze 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 Fichtenrindengerbstoffes 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.



Abb. 1. Schälen der Fichtenrinde.

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

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

*) 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 Sugoschen: *Ledertech. Rtsch.* 1942, Heft 11, S. 81, und 1943, Heft 3, S. 17; F. Koblitz u. L. Masner: *Coll.* 1943, 33) nunmehr der Öffentlichkeit übergeben.

¹⁾ Ungenannt, *Nützl. Samml.* 97, 1545, 1561 [1753], zit. n. Th. Körner in W. Grassmann: *Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfabr.*, Bd. 1/1, S. 65.

²⁾ Ungenannt, *Vossische Ztg.* 117, Stück (27. IX. 1788), S. 807, zit. n. Th. Körner, *l. c.*, S. 65.

³⁾ Patent Friedrichs d. Gr. v. 25. 9. 1753.

⁴⁾ Hausendorf, *Z. f. Forst- u. Jagdwesen* 72, 3 [1940].

⁵⁾ F. Knapp: *Natur u. Wesen d. Gerberei u. d. Leders*, Stuttgart 1858.

⁶⁾ Vgl. dazu z. B. H. Herfeld, *diese Ztschr.* 48, 3, 60 [1935]; W. Grassmann u. A. Mieskeley, *ebenda* 51, 547 [1939].

⁷⁾ J. Paessler, *Collegium* 1917, 14; H. Gnam: *Handb. d. Gerbereichem. u. Lederfabr.*, 11/1, 47 [1931]; W. Vogel, *ebenda*, S. 252.

⁸⁾ P. Stäthel, *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- faß Nr.	% auf Rinde	% auf off. Ana- lyse	Anteil- zahl	off.	sulf.
Versuchsbatterie mit 6 Gliedern zu 20 l, Umlaufzeit 48 h (keine Nachtschicht), 1 Brühzug	Fichte	11,0	19,7	3,0 S	4	7,8	71	60	3,3	6,9
	Fichte	10,6	18,2	3,0 S	4	11,8	108	66	3,3	4,4
Versuchsbatterie, 6gliedrig, 5 l, Umlaufzeit 48 h (keine Nachtschicht), 2 Brühzüge	Fichte	10,2	18,0	3,0 S	1	8,2	77	56	2,1	5,5
	Fichte	10,2	18,0	3,0 S	4	10,7	102	67	4,1	5,1
Betriebsbatterie mit 6 Gefäßen zu 4 m ³ , Umlaufzeit 48—60 h (keine Nachtschicht), 2 Brühzüge	Fichte	11,7	18,8	1,5 S	2	10,4	102	58	2,6	4,2
	Fichte	13,0	19,5	1,5 S	1	15,8	155	61	2,2	2,1
	Fichte	13,8	20,4	1,5 S	4	14,9	146	63	1,6	2,7
	Fichte	12,4	19,6	0,75S + 0,75BS	2	9,9	85	55	1,6	8,5
	Fichte	13,9	19,9	0,75S + 0,75BS	2	15,3†	118	62	4,3	2,0
Betriebsbatterie mit 9 Gefäßen zu 8 m ³ , Umlaufzeit 36 h, kontinuierlicher Betrieb (Nachtschicht), 2 Brühzüge	Fichte	13,0	18,1	3,0 S	9	14,0	108	60	3,0	2,2
	Fichte	13,0	18,1	3,0 S	9	14,0	108	60	3,0	2,2
Betriebsbatterie mit 5 Gefäßen zu 4,6 m ³ , Umlauf- zeit 48 h (keine Nachtschicht), 2 Brühzüge	Fichten- sauerlohe aus Treib- farben	8,0	10,1	—	—	3,5	44	45	3,4	5,9
	Fichten- sauerlohe aus Treib- farben	7,6	10,3	1,5 S	4	6,7	88	54	3,8	4,6

*) Bezogen auf Rinde von 15% H₂O.

†) Die Ausbeuten wurden mehrmals in mehrmonatlichen Abständen kontrolliert, die letzte Bilanzkontrolle (im Vortragsmanuskript nicht enthalten) im März 1943 nach etwa einjähriger Betriebsdauer.

**) Bezogen auf angewandte Rinde und 15% H₂O.

††) S = Natriumsulfit; BS = Natriumbisulfit.

auch für die analytische Gerbstoffbestimmung an pflanzlichen Gerbmaterialein 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 Sulfit 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 Gerbmaterialein 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 Sulfittierung, jedoch nur unter ungeeigneten Bedingungen, der gerberische Wert von Gerbextrakten 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 Eichenholz der Praxis ebenso wie die Verwendung von Sulfiten zum Auflösen des „Unlöslichen“ in fertigen Gerbextrakten lange bekannt. Die Extraktion von Gerbrinden 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 sulfittierende 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 übertraffen, und die Autoren fassen demnach die Wirkung der Sulfiten 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 Gerbmaterialein 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 Fichtengerbrinden 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

^{9a)} W. Graßmann u. W. Kuntara, Collegium 1:41, 98.

^{9b)} W. Graßmann, Druckschrift, Ber. t. b. d. Tätigkeit d. KWI f. Lederforsch., 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. VDOh 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. Tagg. d. Fachgr. Ledererz. Ind. i. München, 18. 11. 1938; a. d. Reichsarbeits-tagg. d. Fachabtlg. Leder- u. Schuhbedarfsartikel d. Wirtschaftsr. Leder in Köln, 17. 6. 1939; ferner vor den Bez.-Gruppen d. VDOh in Berlin, Essen, Halle, Dresden, Darmstadt, Hamburg, Kassel, Febr./März 1942.

¹⁰⁾ Vgl. dazu auch W. Vogel: Handb. d. Gerbereichem, u. Lederfabr. II/1, S. 810 [1931].

¹¹⁾ F. Stather u. H. Herfeld u. H. Schöpel, Collegium 1939, 561.

¹²⁾ Ledertechn. Rdsch. 34, 9 [1942].

¹³⁾ Pavlovitch 1918/22, zit. n. M. Chadyk u. G. Gindmann, Westnik 53 [1930]; W. Fisevski, ebenda 517 [1929]; Collegium 1932, 110; J. Schepelianski u. P. Grasnopolu, Westnik 600 [1929], ref. Collegium 1932, 112; M. Chadyk u. G. Gindmann, Westnik Koshew. Promyshl. i. Torg. [1930]; O. 1932 II, 3988; B. M. Gindmann, Ovladenie Tekhniki 31 [1931]; Collegium 1934, 151; P. Konvalenka, Leder- u. Schuhwarenind. UdSSR [russ.] 1934, 541.

¹⁴⁾ In der Zwischenzeit hat Sagoschen (Ledertechn. Rdsch. 35, 17 [1943]), allerdings ohne die in unseren Vorträgen mitgeteilten technischen Versuchsbelege zu berücksichtigen, gleichfalls über das Ergebnis großtechnischer Versuche berichtet, die in fast allen wesentlichen Punkten, insbes. hinsichtlich der angewandten Mengen von Sulfit bzw. Bisulfit, der gefundenen Anteilzahlen, Gerb- und Bindungswert usw. fast vollständig mit den unsrigen übereinstimmen. Auch die von uns angegebenen Höchstausbeuten sind von Sagoschen annähernd erreicht worden. Auf die z. T. abweichenden Ergebnisse von V. Kubelka u. L. Masner (Collegium 1943, 33) wird an anderer Stelle noch eingegangen werden.

¹⁵⁾ In Übereinstimmung mit Sagoschen, l. c., aber entgegen den Angaben von Vogel, l. c.

¹⁶⁾ 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.

¹⁷⁾ Die Methodik für die Ermittlung des Gesamtgerbstoffs (vgl. a. Collegium 1:41, 198) 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
			lös-lich	Ge-samt	
1939	Klagenfurt	Gute Kärntner Schälrinde	11,7	14,9	1,27
25. 5. 1940	Bärenfels	Schälrinde im Laboratorium getrockn.	15,1	19,2	1,27
18. 7. 1940	Oberwiesenthal	Schälrinde im Laboratorium getrockn.	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	14,3	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 Gerbstoffes, wie bisher angenommen wurde, sondern es erfolgt eine Umwandlung des ursprünglich relativ niedermolekularen Catechin-Gerbstoffes in hochmolekulare Kondensationsprodukte und schließlich in unlösliche Phlobaphene. Erst bei sehr starker Schädigung der Rinde kommt es schließlich zu einer irreversiblen Zerstörung des Gerbstoffes der Rinde. Die Umwandlung des Gerbstoffes 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 Gerbstoffanteil berücksichtigte, zeigt sich weiter, daß der Gesamtgerbstoff auch im Borkenanteil bemerkenswert hoch ist (16,5% im Mittel). Dementsprechend weist im Mittel die Bast-schicht immer niedrige (1,11), die Borke immer mehr oder weniger stark erhöhte Phlobaphen-zahlen (1,92) auf (Tab. 3). Auch im Alter nimmt der Gesamt-

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

Baum gefällt am	Herkunft	Bast			Borke		
		% Gerbstoff		Q	% Gerbstoff		Q
		lös-lich	Ge-samt		lös-lich	Ge-samt	
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	1,88
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	1,59
Mittel		19,3	21,7	1,11	9,6	16,5	1,92

* Die Rinden wurden am Stammstück 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.

	% Gerbstoff		Q
	löslich	Gesamt	
Buche, Spiegelrinde	10,2	11,7	1,15
Buche, 50jährig, Borke	9,2	12,3	1,34
Buche, 70jährig, Borke	7,9	12,9	1,63
Buche, 180jährig, Borke	6,8	11,6	1,71
Kiefer, 72jährig, oberes Stammstück	5,5	12,1	2,20
Kiefer, 72jährig, unteres Stammstück (Borke)	2,2	6,0	2,73
Lärche, Tamsweg, 40jährig	13,8	18,4	1,33
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

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

Die Erkenntnis, daß auch aus reinem Borkenmaterial durch sulfittierenden 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 Phlobaphen-Gehalt 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 feuchtem Zustand ist der Gerbstoff gedämpfter Rinde völlig beständig, während bei ungedämpfter Rinde, besonders rasch im weitgehend zerkleinerten Zustand (Abb. 4), Umwandlung in Phlobaphene erfolgt.

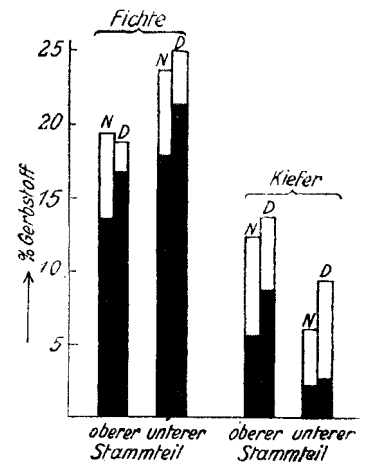


Abb. 3. Gerbstoffgehalt gedämpfter (D) und ungedämpfter (N) Fichten- und Kiefern-rinde.

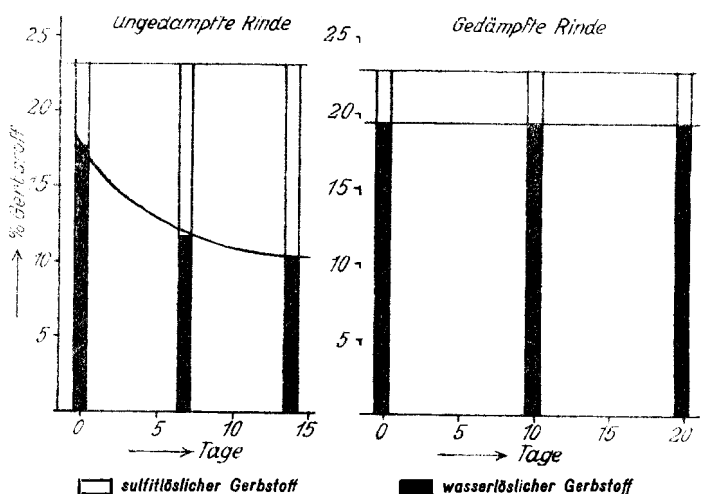


Abb. 4. Abnahme des wasserlöslichen Gerbstoffs in weitgehend zerkleinerter Fichtenrinde bei Lagerung in feuchter Atmosphäre.

Das Auswaschen durch den Regen oder die Zerstörung des Gerbstoffes durch Schimmelbefall — Faktoren, die die Praxis bisher für die rasche Abnahme des (wasserlöslichen) Gerbstoffes 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 Gerbstoffes; aber fast der gesamte „verschundene“ 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 Gesamtgerbstoffes, 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

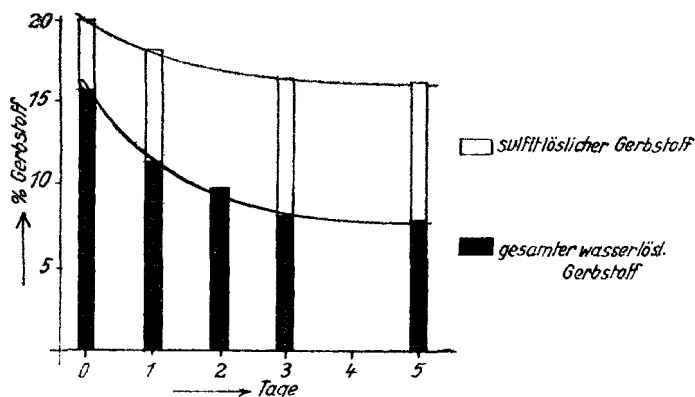


Abb. 5. Abnahme des Gerbstoffgehalts in Suspensionen gemahlener Fichtenrinde beim Durchleiten von Sauerstoff.

SO₂ 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 oxydativer Vorgang ist. Man wird dabei an oxydative Kondensationen unter Einwirkung von spezifischen Enzymen aus der Gruppe der Polyphenoloxidasen 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 Abtransportes der Rinde zur Dämpfstelle konnten durch eine zweckentsprechende Organisation unter Mitarbeit der forstlichen Dienststellen überwunden werden. Die durchgeführten 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

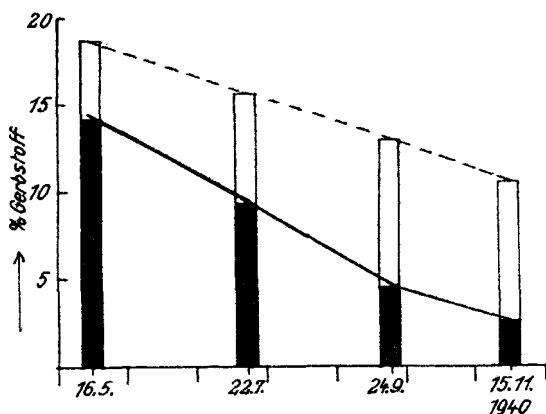


Abb. 6. Abnahme des Gerbstoffs bei Lagerung von Faserholz im Walde.

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 Stangenhölzern 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 Eichenstockaustrieben, 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
11. 1939	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	36,9	13,1	74
Okt. 1940	Tharandt, Kiefernbestand, Kümmerbl.	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	69
Okt. 1940	Villach, Forstgarten	19,9	18,9	57
Okt. 1940	Villach, Pogöriach	40,0	16,1	71
Okt. 1940	Bergen auf Rügen, Silberfuchsfarm..	22,4	21,4	51
Okt. 1940	Valenzinnen (Ostpr.)	17,4	20,6	46
Okt. 1940	Grimnitz (Uckermark)	48,0(1)	13,0	78
	Sizilianischer Sumach, im Mittel	29,5	10,4	64

* Erschöpfende Auslaugung mit Wasser.

Eine Möglichkeit, den Eichenhauberg zu erhalten, bestünde u. U. auch, wenn es gelänge, seine Rentabilität durch irgendeine Zwischennutzung 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 genugsam und überraschend frosthart ist. Der Gerbstoffgehalt von Blättern der Ernte 1939 und 1940 lag zwischen 18 und 48(1)%, im Mittel bei 35% (Tab. 6). Die Versuche der beiden folgenden Jahre haben i. allg. einen etwas geringeren Gerbstoffgehalt ergeben, doch sind wiederum zahlreiche Vorkommnisse 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. sulfitierende Extraktion, Lederind. 88, 85 [1943]
¹⁹⁾ Vgl. dazu Sommer, Deutscher Holzanzeiger Nr. 87 u. 70 v. 10. u. 21. VII. 1943.

²⁰⁾ Gemeinschaftsarbeit mit dem Forstbotanischen Institut der Forstlichen Hochschule Tharandt (Prof. B. Huber). Ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgt demnächst.