universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe

urn:nbn:at:at-ubi:2-6887

Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe.

Von

Dr. C. Councler,

Prof. der Chemie a. d. Kgl. Forstakademie in Münden.

Vorbemerkung über Gerbstoffbestimmungen.

Die quantitative Analyse hat bei der Bestimmung des Gerbstoffs besondere Schwierigkeiten zu überwinden. Die meisten der gerbenden Substanzen sind noch nicht genügend gekannt, um eine Abscheidung und Wägung derselben entweder im freien Zustande oder in der Form gut charakterisirter Verbindungen zu ermöglichen. Da aber die Technik durchaus einer quantitativen Bestimmung des „Gerbwerths" bedarf, sind zahllose Methoden der Gerbstoffbestimmung aufgetaucht. Den Anforderungen der exakten Wissenschaft genügt keine einzige derselben. Wohl aber kann man für die Praxis brauchbare Resultate erhalten, wenn man „Gerbstoff" definirt als „das, was gerbt, d. h. diejenigen organischen Substanzen, welche durch Haut aus Lösungen aufgenommen werden und deren Trockensubstanzgewicht vermehren." Es werden hierbei in den meisten Fällen mehrere verschiedene chemische Verbindungen sein, welche man unter dem Gesammtnamen „Gerbstoff oder gerbende Substanzen" bestimmt. Die Versuchsstationen haben bisher derartige quantitative Analysen entweder nach der Löwenthal'schen (von v. Schroeder verbesserten) oder nach einer gewichtsanalytischen Methode ausgeführt. Man bringt den Gerbstoff in Lösung und ermittelt entweder

A. den Chamäleonverbrauch, und zwar

a) in der Kälte (Löwenthal) oder

b) in der Wärme (Gantter); oder

B. den Trockensubstanzgehalt (gewichtsanalytische Methoden) eines Bruchtheils der Lösung vor und nach dem Ausfällen des Gerbstoffs mittelst Hautpulvers. In beiden Fällen wird der Gerb-

stoff aus der Differenz berechnet. Endlich wird der Gerbstoffgehalt bestimmt C. durch Ermittelung des specifischen Gewichts kalt bereiteter wässeriger Auszüge (Spindelmethode); dieses Verfahren ergiebt ungenaue, für den Praktiker aber doch werthvolle Resultate.

Auch bei identischen Proben kann nach all diesen Verfahren (A bis C) nur dann ein übereinstimmendes Resultat von 2 verschiedenen Chemikern bei Anwendung derselben Methode gefunden werden, wenn beide genau unter den gleichen Bedingungen arbeiten. Für die Löwenthal'sche Methode wurde 1883 eine Vereinbarung unter den meisten betheiligten Laboratorien getroffen, welche noch heute, allerdings nicht mehr von den leitenden Special-Gerbstoffchemikern, vielfach befolgt wird; für das von diesen angenommene gewichtsanalytische Verfahren hat der „Internationale Verband der Chemiker für Lederindustrie" zuerst 1897 in London, dann 1898 in Freiberg (Sachsen) eine Vereinbarung herbeigeführt, welche sich auch auf Bestimmung von Feuchtigkeit u. s. w. erstreckt und zusammenhängend am Schlusse dieses Artikels beschrieben wird. (Das Gantter'sche Verfahren hat wenig Verwendung gefunden; die in der 3. Auflage dieses Werkes gegebene Beschreibung desselben soll daher hier nicht wiederholt werden.)

Alle solche vereinbarten Schablonenmethoden sind wandelbar und werden im Laufe der Zeit verbessert; hier kann nur der gegenwärtige Stand derselben angegeben werden.

Das Hautpulver

als Fällungsmittel ist für die besseren Methoden der Gerbstoffbestimmung von hervorragender Wichtigkeit. Schon die Löwenthal-v. Schröder'sche Methode erforderte möglichst gutes Hautpulver; in noch viel höherem Grade ist dies der Fall beim gewichtsanalytischen Verfahren, am meisten in der von v. Schröder ausgebildeten Art des letzteren. Auch das vorzüglichste Produkt des Handels genügt hier meist noch nicht, man muss es sich selbst weiter reinigen, am besten nach der von R. Koch[1]) gegebenen Vorschrift. — Man wäscht allerbestes käufliches Hautpulver aus in einer weiten, unten mit durchbohrtem Korke geschlossenen Glasröhre, die etwa 100 g locker eingefülltes Hautpulver fasst, und in der dann noch ein Raum von etwa 200 ccm frei bleibt. Dieser nimmt das zum Auswaschen verwendete Wasser auf. Das Wasser wird nach Bedarf von oben aufgegossen, dringt durch das Hautpulver, löst dabei die leicht löslichen organischen Substanzen auf und fliesst dann wieder ab durch die in dem durchbohrten Kork steckende Glasröhre. 2 l Wasser genügen für 100 g Hautpulver.

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1890, No. 54.

Nach dem Abtropfen des Wassers presst man den Rest desselben so gut als möglich durch Auswinden passender (kleinerer) Mengen Hautpulver in einem trocknen Leinentuch ab, zerkleinert die sich bildenden Ballen, lässt bei gewöhnlicher Temperatur an luftigem Orte trocknen und mahlt dann noch einmal durch. — R. Koch giebt an, dass ein Hautpulver, welches ungereinigt 0,020 g pro 50 ccm lösliche organische Substanzen abgab (7 g mit 100 ccm Wasser behandelt), nach der Reinigung vorstehender Art nur noch 0,006 g pro 50 ccm lösliche organische Substanz hatte (bei gleicher Behandlung).

Wem das Trocknen nicht gut gelingt, der kann durch starken Alkohol das Wasser vor der Trocknung aus dem Hautpulver verdrängen; dann trocknet dasselbe bei gewöhnlicher Stubentemperatur, bedeckt mit Filtrirpapier, leicht und rasch. Das so erhaltene Hautpulver hat zwar ein wenig an Absorptionskraft eingebüsst, jedoch nicht soviel, um seine Anwendbarkeit wesentlich zu beeinträchtigen.

Eine ähnliche Methode, welche sich namentlich zur Darstellung grösserer Mengen gereinigten Hautpulvers eignet, beschrieb A. Bartel[1]).

Zwei Umstände müssen bei der Darstellung von Hautpulver besonders streng beachtet werden: 1. Nur beste, gesunde Haut darf verwendet werden; solche, die einen schwachen Fäulnissprocess durchgemacht hat, ist unbedingt zu verwerfen. 2. Das gereinigte Hautpulver darf nicht mit Hilfe höherer Temperatur getrocknet werden, denn dadurch werden neue Quantitäten von Hautsubstanz löslich in kaltem Wasser, ja das Hautpulver wird dann nicht selten schlechter, als es vor der Reinigung war.

Vor mir liegt ein „Hautpulver für die Analyse“ mit der Angabe: „Korrektionszahl für 14 g nach dem v. Schröder'schen Verfahren 0,139 g“. Es ist gut, dass die betreffende Fabrik eine zuverlässige Angabe derart diesem Hautpulver beifügte. Auf der anderen Seite ist es selbstverständlich ganz unstatthaft, solches Hautpulver, welches ca. 1 % seines Gewichts an kaltes Wasser abgiebt, ohne vorherige gründliche Reinigung zu verwenden; ja es ist zweifelhaft, ob es sich überhaupt noch bis zu dem unerlässlichen Grade der Reinheit werde bringen lassen.

Auf Veranlassung von Dr. Pässler, Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, stellt neuerdings die Firma Mehner und Stransky in Freiberg (Sachsen) ein für die vereinbarte gewichtsanalytische Methode brauchbares Hautpulver her.

---

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1892, No. 56.

A. Aeltere Methoden der Gerbstoffbestimmung.

I. Löwenthal'sche Methode, verbessert durch v. Schroeder[1]).

Princip. Der in Lösung gebrachte Gerbstoff wird durch Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerthe oxydirt. Aus der Quantität des Chamäleonverbrauchs wird auf die Menge des vorhandenen Gerbstoffs geschlossen. — Da die gerbstoffhaltigen Lösungen im Allgemeinen auch solche reducirende Substanzen enthalten, welche nicht Gerbstoffe sind, wird zuerst der Chamäleonverbrauch (a) der ursprünglichen Lösung, sodann derjenige eines gleichen Volumens der mittelst Hautpulvers von Gerbstoff befreiten Lösung (b) festgestellt. Die Differenz (a—b) ergiebt den Chamäleonverbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Erforderliche Chemikalien.

1. Chamäleonlösung. 10 g reinstes übermangansaures Kalium werden in destillirtem Wasser zu 6 l gelöst.

2. Indigolösung. 30 g festes, indigschwefelsaures Natrium werden lufttrocken in 3 l verdünnte Schwefelsäure (1 : 5 Volum) gebracht, dazu 3 l destillirtes Wasser gegeben und stark geschüttelt, bis die Lösung erfolgt ist; alsdann wird filtrirt. Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indiglösung zu $^3/_4$ l Wasser zugefügt; diese reduciren ca. 10,7 ccm der Chamäleonlösung 1.

3. Hautpulver. Muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandtheile abgeben, welche Chamäleon reduciren. Zur Sicherheit führt man eine blinde Bestimmung mit 3 g Hautpulver aus.

4. Reinstes Tannin (siehe unter: Feststellung des Titers).

Jede grössere Fabrik chemisch-pharmaceutischer Präparate liefert Chamäleon, indigschwefelsaures Natrium, Hautpulver und Tannin.

Ausführung des Titrirens.

Zu der Indiglösung und Gerbstoff enthaltenden, auf $^3/_4$ l verdünnten Flüssigkeit lässt man aus einer Geissler'schen Glashahnbürette die Chamäleonlösung fliessen.

---

[1]) Bericht über die Verhandlungen der Kommission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthal'sche Methode von Prof. Dr. J. v. Schroeder, 1885; im Auszuge: Fresenius' Zeitschr. XXV (1886) S. 121—132.

Vgl. auch Neubauer's Untersuchungen in: Die Schälung der Eichenrinden zu jeder Jahreszeit, von W. Wohmann, C. Neubauer und C. Lotichius, 1873.

Ferner: F. Kathreiner, Dingl. 227, S. 481 u. f.; F. Simand, Dingl. 244, S. 391 u. f.; 246, S. 133—140.

a) Tröpfelmethode. Nach Neubauer stellt man den Hahn der Bürette so ein, dass die Chamäleonlösung langsam tropfenweise (beiläufig 1 Tropfen in der Sekunde) in die zu titrirende Lösung fällt; während des Eintropfens rührt man fortwährend heftig mit einem Glasstabe um, bis eine helle grüne Färbung eingetreten ist. Jetzt dreht man den Hahn ab, setzt in einzelnen, sich ganz langsam folgenden Tropfen Chamäleonlösung zu, rührt um und fährt damit fort, bis die Lösung den letzten grünlichen Schimmer verliert und rein gelb wird.

b) Einkubikcentimeterverfahren. Nach v. Schroeder lässt man immer auf einmal 1 ccm Chamäleonlösung einfliessen und rührt nach jedem Zusatz 5—10 Sekunden stark um. Ist die Flüssigkeit hellgrün geworden, so lässt man vorsichtig nur 2—3 Tropfen auf einmal zufliessen, rührt um und fährt damit fort, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint.

Das starkwandige Becherglas, welches die zu titrirende Lösung enthält, stellt man auf eine weisse Porzellanplatte, um das Ende der Reaktion scharf erkennen zu können.

Man hüte sich sorgfältig vor dem Uebertitriren, da ein Zurücktitriren nicht möglich ist.

Bei der Ausführung einer Gerbstoffbestimmung muss man möglichst genau dieselben Bedingungen einhalten wie bei der Titerstellung.

Der Chamäleonverbrauch ist eine Funktion mehrerer Variablen, namentlich ist er abhängig von der Zeit, d. h. der Geschwindigkeit, mit welcher die Chamäleonlösung der zu titrirenden Lösung zugemischt wird.

Hat man also nach der „Tröpfelmethode“ den Wirkungswerth einer Chamäleonlösung festgestellt, so muss man nach derselben Methode arbeiten, wenn es sich darum handelt, mit dieser Lösung unter Zugrundelegung des gefundenen Titers (s. w. u.) eine Analyse auszuführen.

Feststellung des Titers der Chamäleonlösung.

Ein möglichst reines Tannin des Handels wird folgendermaassen geprüft. Man löst 2 g lufttrocken zu 1 l und bestimmt den gesammten Chamäleonverbrauch von 10 ccm dieser Lösung (unter Zusatz von Indiglösung, deren bekannter Reduktionswerth abgezogen wird, siehe oben).

Ferner bestimmt man den Chamäleonverbrauch nach dem Behandeln mit Hautpulver [50 ccm der Tanninlösung werden (in einem gut schliessenden Glasgefäss mit Glasstopfen) mit 3 g eingeweichtem und zuvor wieder gut ausgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln etwa 18 bis 20 Stunden behandelt, dann filtrirt man und titrirt wieder 10 ccm].

Beträgt der Chamäleonverbrauch des Hautfiltrats nicht mehr als

10 % des Gesammtchamäleonverbrauchs, so ist das Tannin zur Titerstellung brauchbar. Durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt desselben und berechnet aus dem bereits gemachten Versuch („Gesammtchamäleonverbranch", siehe oben) den Titer nach Trockensubstanz des Tannins; der so erhaltene Titer giebt, mit 1,05 multiplicirt, den wahren Titer.

Dass man den Titer nach Tannin, nicht nach Oxalsäure u. dergl. stellt, hat darin seinen Grund, dass sich bei diesem die Abhängigkeit des Chamäleonverbrauchs von der Ausführung (Schnelligkeit u. s. w.) des Titrirens in gleicher Weise zeigt, wie bei den der Analyse zu unterwerfenden Gerbstofflösungen, während dies bei Oxalsäure, schwefelsaurem Eisenoxydul u. s. w. nicht der Fall ist.

Gang der Gerbstoffanalyse.

1. Bereitung der Gerbstofflösungen.

a) Extrakte löst man in heissem Wasser und filtrirt, wenn nöthig.

b) Rohen Gerbmaterialien (Rinden, Früchten, Hölzern u. s. w.) entzieht man den Gerbstoff am zweckmässigsten mittelst des Tharander Extraktionsapparates (siehe weiter unten). Man bringt die abgepresste Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l bei Aichungstemperatur und filtrirt, wenn dieselbe nicht gänzlich klar ist, einen aliquoten Theil.

Zu einer Analyse verwende man

20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich ca. 5—10 %,
10 - - - - - 10—20 -,
5 - - - noch mehr Procente

Gerbstoff in der zu analysirenden Substanz enthalten sind. Die gerbstoffreichsten Substanzen (Quebrachoextrakt mit 66 und mehr Procentgehalt u. dergl.) können in noch geringerer Quantität (3 g) zur Analyse genommen werden.

Anm. Die Musterziehung ist bei Gerbmaterialien ziemlich schwierig. Am besten lässt sich natürlich aus einem bereits gemahlenen und gut gemischten Material Muster ziehen. Dagegen kann man durch ungeschickte Probeentnahme aus demselben Raummeter Eichenspiegelrinde Muster von 5 und von 10 % Gerbstoffgehalt bekommen. Ueber die zweckmässigste Art, Proben zu entnehmen, sind verschiedene Vorschriften, u. A. von Fr. Kathreiner, gegeben worden[1]).

2. Titriren der Gerbstofflösungen.

Den Gehalt einer wässerigen Lösung an Gerbstoff bestimmt man nach der Löwenthal-v. Schroeder'schen Methode durch Titriren von

[1]) Vgl. auch unter C.: Vereinbartes gewichtsanalytisches Verfahren (Anfang).

10 ccm Lösung (vgl. S. 563) vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (3 g auf 50 ccm Lösung, wie bei der Feststellung des Titers).

Die Gerbstofflösung muss einen derartigen Gehalt haben, dass 10 ccm derselben 4—10 ccm Chamäleonlösung reduciren (nicht mehr oder noch weniger, da zwischen Gerbstoffgehalt und Chamäleonverbrauch nicht vollständige Proportionalität herrscht).

Extraktionsapparate.

Aus der grossen Zahl derselben seien hier nur erwähnt:

a) die v. Schroeder'sche Presse[1]):

b) die Real'sche Presse; bei beiden ist der Haupttheil aus Zinn hergestellt; die letztere diente früher als Hilfsmittel zur Bestimmung des leichtlöslichen Gerbstoffs.

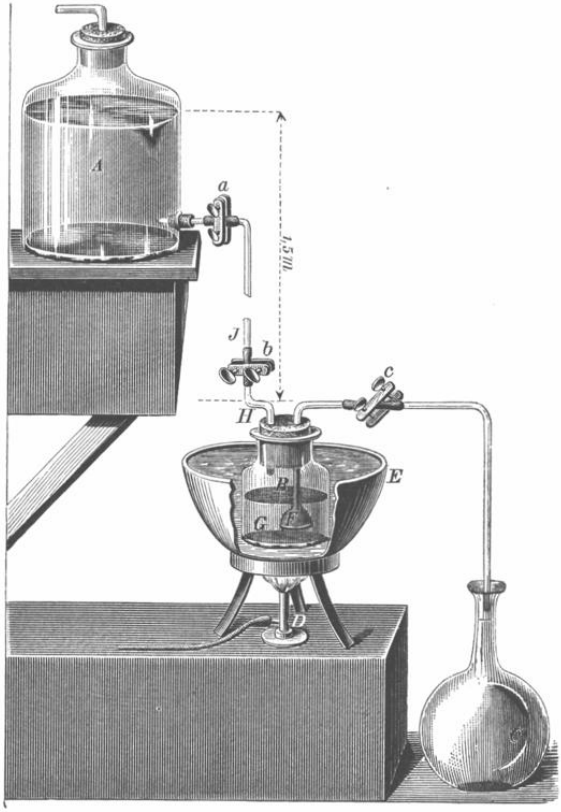
c) Weit bequemer arbeitet man mit dem Tharander Extraktionsapparat („Flaschenextraktor") von v. Schroeder und R. Koch. — In ein weitmündiges, starkwandiges Glas *B* (s. Fig. 69), welches 200 ccm fasst, bringt man zunächst eine etwa 1 cm hohe Schicht Seesand, der mit heisser Salzsäure und darauf mit Wasser völlig extrahirt, später gut getrocknet ist, sodann das zu extrahirende Gerbmaterial *G*, feuchtet dasselbe mit Wasser an, füllt dann das Gefäss *B* mit Wasser und setzt einen genau schliessenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen auf.

Durch die eine Durchbohrung geht eine 2 mal rechtwinklig gebogene Glasröhre *H*, deren eines Ende dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist; durch die andere Durchbohrung ist ein ebenfalls rechtwinklig gebogenes Rohr geführt, welches fast bis auf den Boden des Extraktionsgefässes *B* reicht und sich am unteren Ende bauchig erweitert (*F*). Am besten stellt man dasselbe aus einem sog. Glockentrichterrohr her, wie solches für Gasentwicklung häufig gebraucht wird; man steckt selbiges durch die Durchbohrung des Gummistopfens und biegt es sodann rechtwinklig. Die Glocke *F* hat unten einen vorspringenden Rand und ist mit einer doppelten Lage Beuteltuch (Müllergaze) dicht umbunden, so dass zwar Flüssigkeiten, nicht aber feste Stoffe aus *B* nach *F* passiren können. Das untere Ende von *F* ragt bis in den Seesand hinein. Man stellt das gänzlich gefüllte und mit dem die Röhre *H* und den Trichter *F* tragenden Gummistopfen geschlossene Extraktionsgefäss *B* auf Filtrirpapier in das von einem Dreifusse getragene Wasserbad *E*, befestigt den Gummistopfen gänzlich dicht und sicher mittelst eines Champagnerknotens, füllt auch das Rohr *H* mit Wasser und verbindet es bei *b* durch einen Gummischlauch

[1]) Bericht über die Verhandlungen der Kommission betreffend Gerbstoffbestimmung, S. 66.

mit dem Druckrohr *J*, welches aus dem mindestens 2 l Wasser fassenden Reservoir *A* mit Wasser gefüllt wird. *a* und *b* sind mit je 2 Schrauben versehene Quetschhähne[1]), welche den Wasserzufluss zu reguliren oder nach Bedarf abzustellen gestatten. Die Druckhöhe der Wassersäule betrage ca. $1\frac{1}{2}$ m. — Durch den mit ebenfalls 2 Schrauben tragendem

Fig. 69.



Quetschhahn versehenen Gummischlauch bei *c*, der zunächst geschlossen ist, kann das Trichterrohr mit dem rechtwinklig gebogenen, in den Literkolben *C* mündenden Abflussrohr in Verbindung gesetzt werden. — Dieser Apparat gestattet die gesonderte Bestimmung des leicht und schwer löslichen Gerbstoffes, ohne dass man nöthig hat, das Gerbmaterial in einen anderen Apparat zu bringen; nachdem dasselbe bei geöffnetem Quetschhahn *a* und *b*, während *c* geschlossen ist, dem Druck

[1]) Geübte können den Quetschhahn *a* weglassen.

der angegebenen Wassersäule 15 Stunden lang ausgesetzt gewesen ist, hat man nur nöthig, den Quetschhahn bei *c* zu öffnen und den Abfluss so zu reguliren, dass das 1 l fassende Gefäss *C* in 2 Stunden bis zur Marke gefüllt ist. Dieses enthält alsdann den leichtlöslichen Gerbstoff. Man stellt sodann bei *c* den Abfluss fast völlig ab, setzt ein neues Litergefäss unter, erhitzt das Wasserbad *E* durch die untergesetzte Flamme *D* bis zum Sieden und presst nunmehr den schwer lösbaren Gerbstoff (in Lösung) ab.

Will man den Gesammtgerbstoff bestimmen, so wird gleich vom Beginn des Abpressens an das Wasserbad *E* allmählich zum Sieden erhitzt.

Die Löwenthal'sche Methode in der hier beschriebenen Form kann zur Lösung vieler für die Praxis wichtiger Fragen dienen und hatte sich mit Recht sehr eingebürgert. Leider werden jedoch sehr häufig Löwenthal'sche Procente mit Gewichtsprocenten verwechselt. Wenn die Analyse in einer Fichtenrinde 10% Gerbstoff nach Löwenthal findet, so heisst dies: der aus dieser Fichtenrinde extrahirbare Gerbstoff reducirt (unter den bekannten Bedingungen) soviel Chamäleon, wie wenn 10% Tannin in dieser Rinde enthalten wären. Dagegen kann das betreffende Material 17 Gewichtsprocente enthalten. Dass man nicht Sumach mit Fichtenrinde durch Nebeneinanderstellen der Procente Löwenthal's vergleichen könnte, war längst bekannt. Dagegen glaubte man, Sumach mit Sumach u. s. w., überhaupt verschiedene Muster derselben Art Gerbmaterial mit einander auf Grund der Löwenthal'schen Zahlen vergleichen zu können. Untersuchungen der Wiener Versuchsstation[1]) wiesen indess die Unrichtigkeit dieser Voraussetzung nach. Das Verhältniss zwischen Löwenthal'schen Procenten und Gewichtsprocenten ist auch bei ein und demselben Gerbmaterial kein konstantes, namentlich zeigen sich bei Eichen- und Fichtenlohe sehr starke Differenzen bezw. Variationen.

Aehnliches geht aus den Untersuchungen von Zeumer hervor, der im Laboratorium v. Schroeder's arbeitete[2]).

II. Gewichtsanalytische Methoden.

a) Aelteres Verfahren der Wiener Versuchsstation.

F. Simand[3]) hat zuerst unter Anwendung von feinem Hautpulver (bezw. demselben gleichwerthigen Hornschläuchen) genauere gewichtsanalytische Bestimmungen, zunächst von Eichengerbstoff, ausgeführt.

---

[1]) „Der Gerber" 1887, S. 2 u. f.: Neue Methode der Gerbstoffbestimmung in Gerbmaterialien, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sog. Löwenthal'schen Methode.

[2]) Tharander forstliches Jahrbuch 1886, Bd. 36, S. 141—211.

[3]) Dingl. 1882, 246, S. 41, 42.

Anfang 1886 veröffentlichten F. Simand und B. Weiss[1]) folgende gewichtsanalytische Methode der Gerbstoffextrakt-Analyse, welche noch heutzutage nicht selten Anwendung findet, und aus welcher das neueste vereinbarte Verfahren (s. unter B) hervorgegangen ist.

1. Wasser- und Aschengehalt werden in 2 — 3 g Extrakt bestimmt, indem man zuerst bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet, sodann vorsichtig einäschert. Man löst alsdann soviel Extrakt in heissem Wasser zu 1 l, dass in 100 ccm der erkalteten und wieder auf 1 l gebrachten, klar filtrirten Lösung 1 — 1,2 g Trockensubstanz enthalten ist.

2. Die in heissem Wasser löslichen Körper bestimmt man alsdann durch Eindampfen von 100 ccm der klar filtrirten Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale, Trocknen bei 100° und Wägen. Durch Abziehen der Aschenmenge erhält man die lösliche organische Substanz: gerbende Stoffe plus Nichtgerbstoff. Zieht man von der zu 1 l gelösten Extraktmenge Wasser und Asche (nach 1) ab, so erfährt man die entsprechende Quantität löslicher und unlöslicher organischer Substanz. Die Differenz beider ergiebt

3. Die in heissem Wasser unlösliche organische Substanz. Die hierfür gefundenen Zahlen sind im Allgemeinen zu hoch (s. w. u.).

4. Bestimmung des Nichtgerbstoffes. Diese wird ausgeführt mittelst des Procter'schen Hautfilters in der durch die Wiener Versuchsstation verbesserten Form[2]). Eine nicht zu dünnwandige, beiderseits offene, an den Rändern abgeschmolzene Glasröhre, 12 cm hoch und 2,5 cm weit, verschliesst man an einem (dem unteren) Ende durch einen nicht weit in die Röhre hineinreichenden Stopfen und füllt in diese das Hautpulver gleichmässig, ziemlich fest, sodass dasselbe namentlich an der Wand gleichmässig, ohne merkbare Lücken, anliegt. Es werden etwa 6 g Hautpulver verwendet; die oberen 3 cm der Röhre bleiben leer. In dieses obere Ende passt luftdicht ein Gummistopfen, welcher in der Mitte durchbohrt ist. Durch diese Bohrung steckt man, bis wenig unter dem Stöpsel heraus, den kurzen Schenkel einer engen, 2 mal rechtwinklig gebogenen Glasröhre, deren horizontaler Theil nur kurz ist (bis 4 cm), wogegen der wieder abwärts gehende Schenkel doppelt so lang ist als die Hautröhre, und ein Stückchen Gummischlauch an seinem unteren Ende trägt. Nachdem das obere Ende der

---

[1]) „Der Gerber", 1886, No. 272, S. 1 — 3; No. 274, S. 26 — 28; No. 275, S. 39 — 41.

[2]) „Der Gerber", 1887, S. 137. Andere Formen des Hautfilters s. „Der Gerber" 1887, S. 66, (Procter's Original); deutsche Gerber-Zeitung 1890, No. 43 (R. Koch); ferner dies. Artikel, S. 580.

Hautröhre mit dem luftdicht passenden Gummistopfen verschlossen ist, richtet man, ohne weiter den Stöpsel zu bewegen, das Heberrohr so, dass dessen Ende ca. $^1/_2$ cm über dem Hautpulver steht, entfernt den unteren Stöpsel und stellt das so erhaltene Filter in ein enges, mit der Hautröhre gleich hohes Becherglas. In dieses füllt man die gerbstoffhaltige Lösung, lässt stehen, bis sie im Innern der Röhre bis an den Heber gestiegen ist, was nach 1—2 Stunden erfolgt, senkt dann, ohne das Hautrohr ganz aus der Flüssigkeit herauszuheben, das Heberrohr so weit in die farblose, innen stehende Flüssigkeit ein, dass dessen Ende immer noch etwas über der obersten Hautpulverschicht steht, und saugt durch den Schlauch langsam und gleichmässig die Flüssigkeit über die Biegungen des Rohres, bis der Heber von selbst zu wirken anfängt. Man setzt zunächst ein Becherglas unter, bei welchem ein Strich mit dem Schreibdiamant den Raum von 30 ccm markirt; die ersten 30 ccm werden weggegossen, die folgenden 100 ccm eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Man wägt, bestimmt den Aschengehalt und wägt wieder. Die Differenz beider Wägungen ergiebt die nicht gerbenden Substanzen.

5. Die gerbenden Substanzen findet man, wenn man von den in heissem Wasser löslichen Körpern (2) den Nichtgerbstoff (4) abzieht.

Später hat die Wiener Versuchsstation dieses Verfahren auch auf rohe Gerbmaterialien (Rinden, Hölzer u. s. w.) anwendbar gemacht[1]). Danach stellt man sich, wie bei den Extrakten, durch Erschöpfen des betr. Materials mit heissem Wasser ebenfalls eine Lösung her, die in 100 ccm 1—1,2 g Trockensubstanz enthält. Mit dieser filtrirten Lösung operirt man dann genau in der gleichen Weise, wie mit der Extraktlösung von gleicher Koncentration (s. oben). Zur Extraktion hat die Wiener Versuchsstation 2 Apparate vorgeschlagen, die auf demselben Principe basiren, wie der Drechsel'sche Extraktionsapparat.

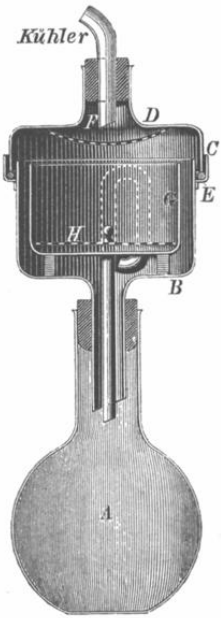
1. (Fig. 70) *A* ist ein weitmündiger, mehr als 1 l fassender Kolben; in diesen ist durch eine Bohrung des Stöpsels der Mantel *B* gesteckt, verfertigt aus Kupferblech, innen verzinnt. Ein niedriger kupferner Ring *C* ist am oberen Ende des Mantels angelöthet; in die dadurch gebildete Rinne passt der Deckel *D*, ebenfalls aus innen verzinntem Kupferblech hergestellt. Ein in der Rinne untergelegter Kautschukring *E* und zwei an diametral einander gegenüberliegenden Stellen befindliche Bajonettverschlüsse gestatten ein dampfdichtes Aufsetzen des

---

[1]) Neue Methode der Gerbstoffbestimmung, verbunden mit dem Nachweise eines principiellen Fehlers der sogen. Löwenthal'schen Methode, unter Mitwirkung von Dir. W. Eitner, F. Simand, J. Meerkatz, bearbeitet von Berthold Weiss, „Gerber" 1887, No. 296, S. 1—6.

Deckels an den Mantel. Oben schliesst den Deckel ein Korkpfropfen, durch welchen ein ziemlich weites Glasrohr zum Rückflusskühler führt. Inwendig ist an dem Deckel eine runde Zinnplatte *F* angelöthet, die rings gegen die Mitte zu etwas abwärts gebogen und mit etwa linsengrossen Oeffnungen versehen ist, damit die kondensirten Wassertropfen nach allen Seiten herabfallen. In dem von Mantel und Deckel gebildeten Raume steht auf drei Füssen das Gefäss *G* zur Aufnahme des Materials. Dieses Gefäss, sowie das von einer Oeffnung im Boden ausgehende heberförmige Ausflussrohr und der nahe über dem eigentlichen Boden befindliche, fein durchlöcherte Siebboden *H* sind aus Zinn hergestellt. Das Gefäss *G* ist so gross, dass es bequem das erforderliche Quantum Lohe fasst; wird ein reichhaltigeres Material extrahirt, so setzt man ein gleiches, aber etwa 2 cm niedrigeres Gefäss ein (Bezugsquelle: Stefan Baumann, Wien VIII, Florianigasse 11).

Fig. 70.



Der 2. Apparat, aus Glas gearbeitet, fusst wesentlich auf dem gleichen Princip und bietet keine besonderen Vortheile, ist vielmehr leichter zerbrechlich. Günstig wirkt es bei beiden Apparaten, dass die gerbstoffhaltige Lösung nicht mit der zu extrahirenden Substanz in Berührung gekocht wird.

Meist wird die gewogene Menge Material am Abend eingefüllt, über Nacht mit soviel Wasser, als das Gefäss ohne Ablaufen fasst, stehen gelassen und am anderen Tage durch Erhitzen des Wassers in *A* extrahirt, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. — Nach Eitner, Weiss und Gen. sollen von Fichten- und Eichenrinde, Quebrachoholz u. s. w. 50 bis 60 g, von Knoppern, Valonea u. s. w. 20 bis 25 g extrahirt werden; hierbei soll man, unbeschadet der Richtigkeit der Resultate, die gerbstoffhaltige Lösung kochen können. Diese letztere Behauptung scheint nicht übereinstimmend mit den Resultaten, welche Neubauer[1]) u. A. für Eichenrinde erhielten.

v. Schroeder[2]) wies durch ganze Reihen von Versuchen nach, wie bei Gerbstoffbestimmungen mit so starken Lösungen, wie dies Verfahren sie vorschreibt, sehr erhebliche Differenzen entstehen können durch Ausscheidung wechselnder Mengen schwerlöslichen Gerbstoffs, sowie durch

[1]) Die Schälung von Eichenrinden u. s. w., S. 48.

[2]) Dingl. 269, S. 38 u. flgd.

Gerbstoffabsorption seitens des Filtrirpapiers. Stellt man sich z. B. Lösungen von Extrakten her, so wird bei im Uebrigen ganz gleichmässigem Verfahren die Menge des Unlöslichen um so grösser gefunden, je koncentrirtere Lösungen man verwendet, da sich ceteris paribus aus koncentrirten Lösungen mehr schwerlöslicher Gerbstoff ausscheidet, als aus verdünnten. Wenn hiergegen eingewendet worden ist, der Gerber arbeite ja nicht mit verdünnteren Lösungen, als sie diese Methode (IIa) anwendet, was diese also als unlöslich bestimme, habe für ihn auch keinen Werth, so ist dieser Einwand nicht stichhaltig. Der Chemiker muss den thatsächlichen Gerbstoffgehalt ermitteln; wieviel der Gerber davon für seine Zwecke nutzbar herausbringt, ist Sache des Letzteren. Sonst würde man dahin kommen, dass der Chemiker in einer Rinde von 11 % Gerbstoffgehalt nur 8 % angäbe, wenn er voraussieht, dass der Gerber nicht mehr herauszubringen versteht. v. Schroeder hat daher ein anderes Verfahren der gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung angewendet, bei welchem man den vorhandenen Gerbstoff vollständiger in Lösung bekommt.

b) Gewichtsanalytisches Verfahren von Schroeder's.

v. Schroeder[1]) wendet Lösungen an, welche viel verdünnter sind, als die bei dem Wiener Verfahren (s. IIa) gebrauchten, nämlich nur von der Koncentration, wie sie bei der Titration nach Löwenthal verwendet werden (s. S. 565); die Herstellung der Lösungen ist also die gleiche, wie bei dem verbesserten Löwenthal'schen Verfahren (s. o.). Man bringt die Lösung bei der Aichungstemperatur des Gefässes auf 1 l, filtrirt, dampft 100 ccm auf dem Wasserbade ein, trocknet bis zur Gewichtskonstanz bei 100° und wägt. So erhält man die Gesammtmenge der in Lösung befindlichen Stoffe. Man äschert den Rückstand ein und bestimmt das Gewicht der Asche, welches abgezogen wird; hierdurch erhält man das Gewicht der organischen Stoffe in 100 ccm Lösung (= G + N). Addirt man die Gesammtmenge der gelösten Stoffe und die Feuchtigkeitsmenge in Procenten der zu untersuchenden Substanz und zieht die Summe von 100 ab, so ergiebt sich indirekt das „Unlösliche" bezw. Ungelöste. Dann digerirt man 200 ccm der filtrirten Lösung zunächst mit 10 g gereinigten Hautpulvers (s. S. 561) ½ — 1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln, filtrirt durch ein Leinwandfilter, presst ab und behandelt das Filtrat noch 20 — 24 Stunden mit 4 g Hautpulver. Hierauf wird zuerst durch ein kleines Leinwandfilter, sodann durch gutes Filtrirpapier filtrirt. 100 ccm Filtrat werden eingedampft, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, und die Menge der Asche

[1]) Dingl. 269, S. 38 u. flgd.

ermittelt, die dann abgezogen wird. So erhält man die organischen Nichtgerbstoffe (N); von diesen muss immer die geringe Menge der aus dem Hautpulver gelösten organischen Stoffe, die bei einem gleichen Versuche mit destillirtem Wasser in Lösung geht, abgezogen werden.

Zieht man vom Gesammtgewicht der gelösten organischen Stoffe (G + N) das Gewicht der „Nichtgerbstoffe" (N) ab, so erhält man das Gewicht (G) der gerbenden Stoffe.

Ich habe mich durch eine grosse Zahl von nach diesem Verfahren ausgeführten Versuchen von dessen Brauchbarkeit überzeugt; keine andere Methode hat mir so konstante Resultate ergeben. Ihrer allgemeinen Anwendung steht entgegen, dass sie sehr hohe Anforderungen an Qualität und Quantität des zu verwendenden Hautpulvers stellt, und dass schon kleine Fehler bei der Analyse das Resultat derselben wesentlich beeinflussen.

III. Die aräometrische (Spindel-) Methode.

Eine höchst einfache Methode, nur zur annähernden Bewerthung von Gerbmaterialien, die für den Praktiker meist reichlich genügt, hat v. Schroeder angegeben. Eine gewogene Menge (für jede Art Gerbmaterial vorgeschrieben, 50 g, 100 g etc.) des zu untersuchenden, bis zu einem bestimmten Feinheitsgrade zerkleinerten Materials wird mit 1 l kaltem Wasser in einem weitmündigen, fest zu verschliessenden Pulverglase 24 Stunden digerirt. Man filtrirt und bestimmt das specifische Gewicht durch eine Bauméspindel von sehr feiner Theilung. Die Resultate, welche man unter gehöriger Berücksichtigung der Temperatur erhält, sind über Erwarten befriedigend. Für jedes Gerbmaterial sind besondere Tabellen zur Bestimmung des Gerbstoffsgehaltes aus den Hundertstel-Baumégraden von v. Schroeder gegeben worden[1]); bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlungen:

Einfache Methode zur Bewerthung von Eichenrinde: Deutsche Gerber-Zeitung 1889, No. 70, 72; Fichtenrinde: ebenda, 97, 98; Mimosenrinde: 103, 104; Valonea: 1890, No. 46, 47; Myrobalanen: 49, 50; Sumach: 52, 53; Dividivi: 58, 59; Algarobilla: 64. Correktion der Ablesungen nach der Temperatur: No. 96.

Die 2 dazu nöthigen Aräometer (von 0—2 bezw. bis 5° Bé.) können z. B. von Fr. Hugershoff, Leipzig, bezogen werden.

---

[1]) Gerberei-Chemie. Sammlung von Aufsätzen von Prof. v. Schroeder, 1898 herausgeg., S. 259, 300 und flgd. Die „Spindelmethode" ist auch besonders erschienen unter dem Titel: Einfache Methode zur Bewerthung der Gerbmaterialien. Praktische Anleitung für Gerber u. s. w.

IV. Anhang.

1. Feuchtigkeitsbestimmung. 2—3 g Gerbmaterial trocknet man bei 100—110° bis zum konstanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgehalt in Procenten.

Da die Gerbmaterialien im Allgemeinen einen nach Jahreszeit, Luftfeuchtigkeit u. s. w. wechselnden Wassergehalt zeigen, so gehört die Feuchtigkeitsbestimmung nothwendig zur Analyse eines Gerbmaterials. Um die Resultate zweier Analytiker, gefunden für dasselbe Material, vergleichen zu können, muss man die für Gerbstoff gefundenen Zahlen auf den gleichen Feuchtigkeitsgehalt umrechnen. Die Angabe des Prozentgehaltes an Gerbstoff, berechnet auf 100 Theile wasserfreier Substanz (Trockensubstanz), hat oft wenig Werth für die Technik. Manche rechnen die für Gerbstoff gefundenen Prozentzahlen um auf einen „durchschnittlichen Wassergehalt". Nach Versuchen von v. Schroeder[1]) beträgt derselbe für Sumach 12%, Eichenlohe 13%, für Fichtenrinde, Mimosenrinde, Valonea und Quebrachoholz 14,5, Algarobilla, Dividivi 13,5, Rove 15, Knoppern 16,5% u. s. w.

So bequem diese umgerechneten Zahlen häufig für den Gerber sind, so muss doch immer festgehalten werden, dass sie nur Näherungswerthe sein können. Schon innerhalb Deutschlands schwanken die Feuchtigkeitsgehalte je nach der Luftfeuchtigkeit u. s. w. recht bedeutend; in anderen, namentlich heissen Ländern können obige Zahlen noch weniger Geltung beanspruchen. Der Chemiker giebt am besten nur die thatsächlich gefundenen Zahlen für Feuchtigkeitsgehalt u. s. w. an.

2. Bestimmung der zuckerähnlichen Stoffe.

Man fällt aus den zu untersuchenden, wie gewöhnlich durch Extraktion oder direkte Lösung erhaltenen gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten den Gerbstoff durch essigsaures Blei, entbleit mit schwefelsaurem Kalium oder Natrium und bestimmt im Filtrate die zuckerähnlichen Stoffe (als Traubenzucker zu berechnen) nach Allihn oder Soxhlet.

B. Neuestes vereinbartes Verfahren der Gerbstoffbestimmung, nach den Beschlüssen der internationalen Konferenz der Chemiker für Lederindustrie

(London 1897, Freiberg in Sachsen 1898)[2]).

Anm. Diese Angaben mussten zum grössten Theile wörtlich den Berichten über die Gerbstoffchemiker-Conferenzen, besonders die erste

[1]) Deutsche Gerber-Zeitung 1888, No. 61; Gerberei-Chemie, S. 46.

[2]) Verf. ist Herrn Dr. Paessler in Freiberg, Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, für gütige Gewähr von Auskunft und Litteratur sehr verpflichtet.

zu London, entnommen werden. Zusätze sind nur da gemacht worden, wo dies zum Verständnisse unerlässlich erschien.

I. Probenahme vom ganzen Waarenposten.

Bei ***flüssigen Extrakten*** müssen mindestens 5% der Fässer so ausgewählt werden, dass deren laufende Nummern möglichst weit auseinander liegen. Von diesen nimmt man die 2 obersten Reifen und den Deckel ab; dann ist mit einem geeigneten Rührer (zweckmässig ist eine kräftige, hölzerne Stange, die an ihrem Ende eine kreisförmige, durchlöcherte Scheibe trägt) der Inhalt gründlich zu mischen und besonders Rücksicht darauf zu nehmen, dass auch aller den Böden und Seiten anhängende Absatz gleichmässig daruntergerührt wird. Alle Muster müssen in Gegenwart einer verantwortlichen Person gezogen werden.

Bei ***Gambier und dickteigförmigen Extrakten*** wird die Probe von nicht weniger als 5% der Blöcke gezogen und zwar in der Weise, dass aus jedem Blocke, an 7 Stellen desselben, mit einem röhrenförmigen Instrumente, das den Block in seiner ganzen Dicke durchdringen soll, Muster entnommen werden. Ein solches Instrument aus Messing, ganz wie ein Korkbohrer gestaltet, jedoch etwa 36 cm lang und mit ca. 3 cm im Durchmesser haltendem Rohr, ist von Fr. Kathreiner angegeben worden; durch Kolben oder Stössel aus massivem Messing oder Holz stösst man die im Rohr dieses Probeziehers befindliche Masse heraus, welche als Probe genommen ist[1]).

Feste Extrakte, ebenfalls von 5% des Waarenpostens und in genügender Menge (um ein brauchbares Durchschnittsmuster zu geben) von dessen äusseren und inneren Theilen genommen, sollen klein geschlagen werden.

In letzteren beiden Fällen sind die Muster rasch zu mischen, und sofort in eine luftdichte Büchse zu verschliessen, zu siegeln und mit Aufschrift zu versehen.

Von ***Valonea, Algarobilla*** und ***allen übrigen Gerbmaterialien,*** welche Staub oder Fasern enthalten, sollen die Muster gezogen werden, indem man zum wenigsten von 5% der Säcke deren Inhalt auf einem glatten, sauberen Boden in Lagen (Schichten) über einander ausbreitet. Aus diesem Haufen werden nun, senkrecht zu dessen Oberfläche und bis zum Boden greifend, an mehreren Stellen Muster entnommen und diese gut gemischt. Wo dies nicht geschehen kann, muss das Muster aus der Mitte einer genügenden Anzahl von Säcken genommen werden. Während

---

[1]) Abbildung und genaue Beschreibung siehe H. R. Procter and J. G. Parker, International Association of Leather Trades Chemists. First Conference, London 1897, p. 122.

es sich empfiehlt, Valonea und die meisten übrigen Materialien dem Chemiker gemahlen zu übersenden, ist es jedoch vorzuziehen, dass Dividivi und Algarobilla ungemahlen seien.

Bei Rinde, die ungeschnitten ist, und bei anderen Gerbmaterialien in Bündeln, werden von mindestens 3% derselben aus deren Mitte kurze Abschnitte entnommen, mit einer Säge oder scharfem Beile. Gute Mischung und Verpackung ist auch hier selbstverständlich.

Muster, welche mehr als einem Chemiker zur Beurtheilung vorgelegt werden sollen, müssen als ein einziges Muster gezogen, gut gemischt und in die erforderliche Anzahl von Antheilen (nicht weniger als drei) zerlegt werden, welche sofort passend zu verpacken, zu versiegeln und mit Aufschrift zu versehen sind.

II. Vorbereitung der Proben für die Analyse.

Flüssige Extrakte müssen unmittelbar vor dem Auswägen (welches raschestens geschehen soll, um Verlust von Feuchtigkeit zu vermeiden) nochmals flink und gründlich gemischt werden. Dicke Extrakte, welche sonst nicht gemischt werden können, mögen auf 50° C. erwärmt und gerührt werden, sind aber hierauf rasch abzukühlen, ehe sie gewogen werden. Dass diese Behandlung vorgenommen sei, ist in dem analytischen Berichte ausdrücklich anzugeben.

Feste Extrakte sollen gröblich gepulvert und gut gemischt werden.

Teigige Extrakte werden rasch in einer Reibschale gemischt, und die erforderliche Menge wird so rasch als möglich ausgewogen, um Feuchtigkeitsverlust zu vermeiden.

Wenn Extrakte ***theilweise trocken und theilweise feucht sind,*** so dass keines der oben genannten Verfahren angewandt werden kann, soll das ganze Muster gewogen und bei gewöhnlicher Temperatur so weit getrocknet werden, dass es gepulvert werden kann. Hierauf wird es wieder gewogen, und der Gewichtsverlust als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

In Fällen, wie bei Gambier, wo es nicht möglich ist, durch Mahlung oder andere mechanische Mittel die Bestandtheile des Musters gründlich zu mischen, ist es erlaubt, das Ganze oder einen grossen Theil desselben in einer kleinen Menge heissen Wassers zu lösen und, unmittelbar nach gründlichem Durchmischen, einen Antheil der starken Lösung zur Analyse auszuwägen.

Von Rinden und anderen festen Gerbmaterialien soll das ganze Muster, oder nicht weniger als 250 g, in einer Mühle so fein gemahlen werden, dass es durch ein Sieb geht, das 5 Drähte auf den Centimeter, also 25 Löcher im Quadratcentimeter hat. Wenn Materialien, wie

manche Rinden und Dividivi, faserige Antheile enthalten, die nicht so fein gemahlen werden können, soll das gemahlene Muster gesiebt werden; nun wägt man den durch das Sieb gegangenen und den auf dem Sieb gebliebenen Antheil jeden für sich, und vereinigt dann für die Analyse die entsprechenden Gewichtsmengen der beiden Antheile.

III. Herstellung des Auszuges.

Die Stärke der Gerbstofflösung soll so bemessen sein, dass der Rückstand von verdampften 100 ccm derselben zwischen 0,6 und 0,8 g beträgt.

Die Menge der einzuwägenden Extrakte soll eine bestimmte sein, damit, falls verschiedene Chemiker dasselbe Material zu analysiren haben, mit Lösungen von gleicher Koncentration gearbeitet wird, und in Folge dessen die nicht zu vermeidenden Fehlerquellen die gleichen sind. Daher sollen im Allgemeinen

bei festen Extrakten Mengen innerhalb der Grenzen von	9—10	g
bei teigförmigen von über 1,2 specif. Gew.	14,5—15,5	-
bei flüssigen von mehr als 1,5 sp. Gew.	17,5—18,5	-
bei flüssigen von unter 1,5 sp. Gew.	19,5—20,5	-

eingewägt werden. Oberste Regel muss jedoch sein, dass der Trockenrückstand von 100 ccm der zu analysirenden Gerbstofflösung (Extraktlösung u. s. w.) 0,6 bis 0,8 g betrage.

Für Rinden und andere rohe vegetabilische Gerbmaterialien sind von Paessler (zur Erzielung der eben angegebenen Koncentration) folgende Zahlen vorgeschlagen worden: Für Algarobilla 12 g, Canaigre 16, Dividivi 14, Eichenlohe 30, Eichenholz 50, Fichtenlohe 30, Garouille 18, Hemlockrinde 30, Kastanienholz 50, Knoppern 18, Mimosa 16, Myrobalanen 18, Quebracho 18, Rove und die übrigen Gallen im Allgemeinen 16, Sumach 18, Valonea 16 (Trillo 12), Weidenlohe 30, gebrauchte Materialien 40 g.

Auflösung von Extrakten.

Eine genügende Menge soll in einer bedeckten Schale oder in einem bedeckten Becherglas abgewogen und von da aus nach und nach mit einem Liter kochendem Wasser in einen Literkolben übergespült werden. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, bringt man die Flasche unter laufendes, kaltes Wasser, oder kühlt anderweitig rasch auf womöglich 17,5° C., jedenfalls aber auf eine Temperatur zwischen 15 und 20° C. herunter (aber nicht noch weiter!), füllt bis zur Marke auf, mischt gründlich und schreitet sofort zur Filtration.

Die Filtration soll durch Schleicher und Schüll's Filtrir-

papier No. 602 geschehen. Die ersten 150 oder 200 ccm des Filtrats werden weggeschüttet oder zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe verwendet. Die Verwendung von Kaolin zur Klärung der Lösungen ist nicht gestattet.

Ausziehen fester Gerbmaterialien (Rinden u. s. w.).

Von diesen wird soviel abgewogen, dass eine Lösung von vorgeschriebener Stärke entsteht (s. o., 0,6—0,8 Trockenrückstand in 100 ccm). Nicht weniger als 500 ccm des Auszuges sollen hergestellt werden bei einer Temperatur, die 50° C. nicht übersteigt, worauf dann dieselbe auf 100° erhöht wird. Man setzt das Ausziehen so lange fort, bis das Durchlaufende frei von Gerbstoff ist, und macht das Ganze dann zu einem Liter, wobei, wenn es nöthig ist, die schwächeren Antheile der Lösung durch Abdampfen in einem Kolben eingeengt werden, auf dessen Hals ein Trichter gesetzt ist.

Bei der Extraktion fester Gerbmaterialien ist die Anwendung des Apparates von B. Weiss[1]), welcher im Prinzip dem von Soxhlet zur Fettbestimmung angegebenen ähnelt, nicht verboten.

Der Koch'sche Extraktionsapparat („Flaschenextraktor", s. S. 567) darf verwendet werden; der Messkolben, in welchen bei diesem die Lösung abfliesst, darf aber während der Extraktion nicht gekühlt werden.

Aehnlich dem Koch'schen Extraktionsapparate ist der „Heberextraktor", zur Anwendung der sogen. „Becherglasmethode", beschrieben von Procter[2]), welche von den englischen Chemikern vielfach bevorzugt wird. Das zu extrahirende Material wird in einem offenen Becherglase von fast $^1/_2$ l (16 Unzen) Inhalt in ein Wasserbad gestellt. Dicht über dem Boden dieses Glases befindet sich ein Glockentrichter, der an seinem breiten Ende mit Seidengaze überbunden ist. Derselbe wird umgeben von einer ca. 2 cm hohen Schicht extrahirten Seesandes, über diesem liegt das Gerbmaterial.

Das lange Rohr des Trichters ist zweimal rechtwinklig gebogen und bildet so einen Heber, dessen langes, äusseres Ende noch durch ein Glasrohr verlängert wird. Man befestigt dieses mittelst eines kurzen Kautschukschlauches, an welchem sich ein Schraubenquetschhahn befindet, um den Abfluss damit reguliren zu können. Das Gerbmaterial überschichtet man mit kaltem Wasser und lässt dies über Nacht oder doch einige Stunden einziehen. Dann erhitzt man das Wasserbad und setzt den Heber in Thätigkeit, indem man vorsichtig ansaugt. Etwa

---

[1]) Abbildung s. S. 571.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, 331; Bericht über die Verhandlungen der Londoner Gerbstoffchemiker-Konferenz, S. 75 u. flgd. (englisch).

250 ccm sollen ablaufen, ehe die Temperatur 30° (nach Anderen 500 ccm, ehe dieselbe 50°) übersteigt[1]); dann erhöht man dieselbe allmählich auf 100°. Sind etwa 800 ccm durchgelaufen, so nimmt man die auffangende Literflasche weg und setzt dafür eine neue unter. Man fährt mit der Extraktion fort, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos und gerbstofffrei ist; die ganze Procedur dauert wenigstens 2 Stunden. Der Inhalt der zweiten Flasche wird nun durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, indem man in einer Flasche kocht, in deren Hals ein Trichter eingesetzt ist, um der Luft den Zutritt zu erschweren. Die so eingeengte Lösung fügt man dann zu derjenigen in der ersten Literflasche.

Nach Dr. Parker wird das erste Becherglas voll Flüssigkeit kalt extrahirt, dann warmes Wasser aufgegossen und das Wasserbad auf 40—50° C. geheizt; beim weiteren Fortschreiten der Extraktion wird schliesslich das Wasserbad bis zum Sieden erhitzt.

IV. Bestimmung der „Gerbenden Stoffe" und „Nichtgerbstoffe" u. s. w.

1. Gesammtlösliches. 100 ccm der klar filtrirten Gerbstofflösung, oder auch eine kleinere Menge, wenn die angewendete analystische Waage von genügender Empfindlichkeit ist, sollen in einer offenen, gewogenen Schale von Platin, Normalglas, Porzellan oder Nickel auf dem Wasserbade eingedampft werden. Dann soll der Rückstand bis zu gleichbleibendem Gewichte im Luftbade zwischen 100 und 105° C. getrocknet werden (oder bei nicht mehr als 100° im Vacuum), wobei (nöthigenfalls durch Ueberdecken von Filtrirpapier) Sorge zu tragen ist, dass kein Verlust durch Abspringen des Rückstandes entsteht.

Bei der Bestimmung dieses Gesammtrückstandes, sowie auch der Nichtgerbstoffe, zeigte es sich häufig, dass beim Trocknen der Verdampfungsrückstände in Folge von Einwirkung der Luft — welche z. B. bei Quebrachogerbstoff nach Versuchen einen Theil des Wasserstoffs durch Oxydation hinwegnimmt — eine Gewichtskonstanz nicht zu erreichen ist. Die internationale Association der Lederindustrie-Chemiker empfiehlt daher dringend, zur Bestimmung des Rückstandes der Gerbstofflösungen und der Nichtgerbstoffe Vacuumöfen oder ähnliche Apparate zu verwenden.

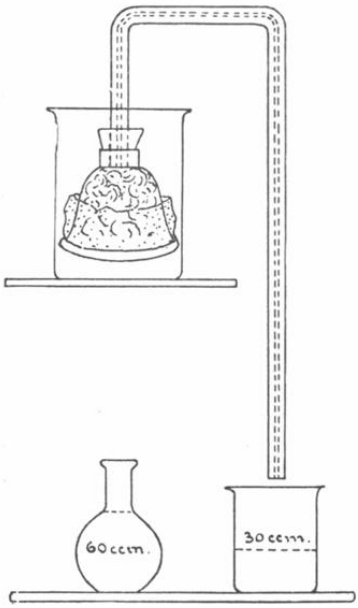
2. Nichtgerbstoffe. Bis auf Weiteres soll die Hautfiltermethode angenommen werden, und zwar unter Anwendung der Glockenform des

[1]) Extrahirt man von Anfang an mit Wasser von 100°, so erhält man nicht das Maximum des Gerbstoffs in Lösung; theils wird von diesem etwas zerstört, theils und noch mehr wird Gerbstoff fixirt bezw. absorbirt, wenn er in Berührung mit dem zu extrahirenden Material gekocht wird (Fiebing, Palmer und Hughes, Parker und Procter).

Filters, des „Glockenfilters“, wie es Prof. Procter (s. w. u.) beschrieben hat. Man verwende dabei nicht weniger als 5 g Hautpulver; das Filtrat wird dabei so lange weggeschüttet (oder bei Seite gestellt), als es eine Trübung mit einer klaren Tanninlösung giebt.

Derjenige Theil des Filtrates, welcher zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe verwendet werden soll, darf auch mit „Hautpulver-Wasser“ keine Reaktion auf Gerbstoff zeigen[1]). Von dem Filtrate, das diesen Anforderungen entspricht, werden dann 50 ccm (oder weniger) in gewogener Schale auf dem Wasserbade eingedampft und bis zum gleichbleibenden Gewichte im Luftbade bei 100—105° C. getrocknet (oder besser im Vacuum bei nicht mehr als 100° C.).

Fig. 71.



Anm. Procter's Hautfilter in der von der Gerbstoffchemiker-Conferenz angenommenen Glockenform.

(Nach S. 97—99 des Berichts über die erste Conferenz zu London.)

Das Glockenfilter wurde von Procter angegeben[2]). Es besteht aus einer Flasche ohne Boden, welche ungefähr 30 ccm fasst, 3 cm Durchmesser und 3,5 cm Höhe bis zum Halse hat. Mittelst eines Gummistopfens ist ein Heberrohr von nicht mehr als 2 mm Durchmesser in den Hals eingesetzt; dasselbe reicht unter dem Stopfen etwa 1 cm weit nach unten und wird an diesem Ende mit ein wenig Watte oder Glaswolle verschlossen, welche kein Hautpulver durchlässt. Die Freiberger Versuchsstation lässt das Ende des capillaren Heberrohres mit dem Stopfen abschneiden[3]); unter letzterem wird dann zuerst ein Bäuschchen Watte angebracht, welche gut ausgewaschen und getrocknet ist. Die Glocke fasst etwa 7 g Hautpulver, welches man nicht gar zu fest einfüllt, nur am Rande etwas fester, damit die Filtration auch durch die Mitte geht. Das Pulver

[1]) 1 oder 2 g Hautpulver werden mit wenig kaltem, destillirtem Wasser (40—60 g nach Fr. Kathreiner) digerirt und filtrirt; natürlich kann ebensowohl das durch das Hautpulverfilter zuerst Abgelaufene verwendet werden.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 331. Bezugsquelle: C. Desaga, Heidelberg.

[3]) Diese Abänderung ist nicht wesentlich.

wird in seiner Lage durch ein Stück Musselin oder nicht zu engmaschige, sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Gaze gehalten, welches man durch ein Gummiband unten befestigt. Das lange Heberrohr des Glockenfilters lässt man am besten 15 cm weiter nach unten reichen, als den Boden des Glockenfilters selbst.

Man bringt nun das Filter in ein ca. 150—200 ccm fassendes Becherglas, befestigt das Heberrohr mittelst eines Halters, so dass die Glocke fast bis auf den Boden des Glases reicht, und giesst in dasselbe zunächst nur wenig von der gerbstoffhaltigen Lösung, um das gesammte Hautpulver mit derselben capillar zu benetzen. Nachdem diese Durchfeuchtung des Pulvers in etwa 1 Stunde erfolgt ist, wird das Becherglas gefüllt und an dem Heberrohr vorsichtig gesaugt, bis das Filtrat langsam abtropft. Die Filtration von 90 bis 100 ccm dauert etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Die ersten abgeheberten 30 ccm lässt man weglaufen, ganz wie bei dem unter A, II, a beschriebenen Filter der Wiener Versuchsstation (oder sammelt sie für sich, zur Verwendung wie „Hautpulverwasser", s. d. obige Anmerkung), die nächsten 50 ccm werden verdampft zur Bestimmung des Nichtgerbstoffs. Am einfachsten ist es, 60 ccm in einem mit Marke versehenen Kölbchen aufzufangen und davon 50 ccm abzupipettiren. — Der Vortheil dieser Glockenform soll darin bestehen, dass die Gerbstofflösung die Masse des Hautpulvers besser durchdringt, während bei der Röhrenform der Wiener Versuchsstation die Flüssigkeit geneigt sei, am Rande des Glases emporzusteigen, so dass ein erheblicher Theil des Hautpulvers in der Mitte gar nicht zur Wirkung komme[1]). Allerdings muss die Flüssigkeit, wenn sie an der Seite des Glockenfilters aufsteigt, einen viel längeren Weg an der Glaswand hinauf, einen Winkel an der Biegung der Flasche beschreibend, und endlich am Rohre (bei der gewöhnlichen Konstruktion des Filters etwa 1 cm) hinab, zurücklegen, als wenn sie direkt mitten hindurchgeht. Besonders fest muss das Hautfilter nach Fr. Kathreiner gestopft werden, wenn es sich um Analysen von Extrakten handelt, welche mit Bisulfiten behandelt worden sind; andernfalls wird das Filtrat nicht völlig gerbstofffrei erhalten.

Die Menge des Bisulfits kann annähernd bestimmt werden, indem man die von Gerbstoff befreite Flüssigkeit in besonderer Portion mit Jodlösung titrirt; nach Kathreiner's Versuchen gehen etwa 80% der gesammten Bisulfitmenge ins Filtrat (von der Behandlung mit Hautpulver).

---

[1]) Ich habe früher mit dem Hautfilter nach Angabe der Wiener Versuchsstation mehrfach gearbeitet und bei genauer Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln diesen Uebelstand nicht wahrgenommen. Councler.

Statt 50 ccm verdampfen Parker und Procter nur 25 ccm und wägen den Rückstand auf einer Waage von 0,1 mg Empfindlichkeit. Procter prüft, ob Gerbstoff unabsorbirt geblieben sei, indem er den Rest des Filtrats, welcher bleibt, nachdem man die zur Eindampfung nöthige Menge entnommen hat, sich mit den ersten 30 ccm mischen lässt, welche Hautsubstanz gelöst enthalten und noch mit sehr geringen Spuren von Gerbstoff eine Trübung geben.

3. Hautpulver. Man muss bei dem allerbesten Hautpulver bleiben, welches man bekommen kann. Anwendung von mit Papierstoff bezw. Filtrirpapier vermengtem Hautpulver soll nur denen gestattet sein, welche durch Versuche festgestellt haben, dass diese Versuche mit denen übereinstimmen, welche sie mit unvermengtem Hautpulver gemacht haben.

Mitglieder der Vereinigung der Chemiker für Lederindustrie müssen die Verwendung solchen Hautpulvers ihrem Vorstande anzeigen. Das Hautpulver muss genügende Absorptionsfähigkeit für den Gebrauch im Filter haben.

Stellt man einen blinden Versuch mit destillirtem Wasser an, wie bei einer Gerbstoffbestimmung, d. h. lässt man das Hautpulver, mindestens 5 g, sich in der Glocke vollständig mit destillirtem Wasser vollsaugen, giesst dann die ersten 30 nicht zu rasch abgeheberten ccm weg und verdampft die dann folgenden 50 ccm, so soll deren Abdampfrückstand nach dem Trocknen das Gewicht von 5 mg nicht übersteigen. Die genaue Form und die Maasse des Filters müssen nach Procter und Parker der Art des zur Verfügung stehenden Hautpulvers angepasst werden, da beträchtliche Unterschiede in der Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Hautpulversorten bestehen.

Manche Hautpulversorten quellen im feuchten Zustande so sehr auf, dass sie selbst in einer Glocke von 3,5 cm Durchmesser und gleicher Höhe bei 6,5 g Hautpulver die Flüssigkeit nicht passiren lassen. Nach Bögh (Kopenhagen) hilft alsdann folgender Kunstgriff. Man kehrt die Glocke um und füllt in den oberen, gerundeten Theil derselben erst verhältnissmässig wenig trocknes Hautpulver ein. Den Rest des abgewogenen Hautpulvers feuchtet man in einer Schale durch Kneten mit dem Finger mit etwa 3 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit an. Dann füllt man das feuchte Pulver in die Glocke, welche etwa zu drei Vierteln damit gefüllt wird. Man überbindet mit Gaze und lässt in der gewöhnlichen Weise die Flüssigkeit eintreten, sobald das Pulver derartig aufgequollen ist, dass es die ganze Glocke füllt. Nun gelingt die Filtration ganz befriedigend.

4. Feuchtigkeit. Die Bestimmung der Feuchtigkeit im Gerbstoffmuster geschieht durch Trocknen eines kleinen Antheils desselben bei

einer Temperatur, wie sie für die Trocknung des Gesammtlöslichen (siehe IV, 1) oben angegeben ist.

5. Analysenbericht. Der Bericht über eine vollständige Analyse soll erstattet werden wie folgt:

1. Von der Haut aufgenommene gerbende Substanzen. Deren Menge wird gefunden durch Abziehen der Menge der nicht gerbenden löslichen Stoffe (gefunden durch Abdampfen des Hautpulverfiltrats) von der Menge des Gesammtlöslichen.

2. Lösliche Nichtgerbstoffe. Deren Menge wird gefunden durch Verdampfen des Filtrates vom Hautpulverfilter.

3. Unlösliches. Durch Abziehen des „Gesammtlöslichen“ von der Menge der „gesammten Trockensubstanz“ erfährt man die Menge des Unlöslichen.

4. Feuchtigkeit. Sie wird bestimmt durch Trocknen eines Theiles der Probe bei jener Temperatur, wie sie bei der Bestimmung des Gesammtlöslichen angenommen wurde.

Die Resultate etwaiger anderer gemachter Bestimmungen sollen getrennt von obigen Angaben, als besonderer Anhang, mitgetheilt werden.