

**Gerbsäuren.** Man versteht hierunter eine Anzahl von im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Körpern, die darin übereinstimmen, dass sie in Wasser löslich sind und eine herb adstringierend schmeckende Lösung damit geben, die durch Ferrisalze meist dunkel gefärbt wird; ferner fällen sie Leimlösung und gehen mit tierischer Haut eine unlösliche Verbindung ein. Man unterscheidet dieselben nach der Farbe des Ferriniederschlages in Eisen grünende und Eisen bläuende oder schwärzende Gerbstoffe. Sie sind im allgemeinen nicht flüchtig, auch nicht flüchtig, in Weingeist löslich, aber unlöslich in wasser- und weingeistfreiem Äther, sowie in weingeistfreiem Chloroform.

Einige derselben sind Glykoside der Gallussäure und zerfallen beim Kochen mit verdünnten Säuren in diese und Traubenzucker. Ganz reine Gallusgerbsäure, das sogenannte Tannin, ist jedoch wahrscheinlich kein Glykosid, sondern als Digallussäure zu betrachten. — Der Gerbsäuregehalt einer wässerigen Flüssigkeit, die neben Gerbsäure keine anderen, das spezifische Gewicht beeinflussenden Stoffe enthält, lässt sich annähernd aus dem spezifischen Gewicht berechnen, da die spezifischen Gewichte der verschiedenen Arten von Gerbsäure im gelösten Zustande nur wenig von einander differieren.

Es folgt nun zunächst eine Zusammenstellung der verschiedenen Gerbmaterien mit Angabe ihres Gehalts an Gerbstoff:

Bombay-Catechu . . . . .	50 bis 55	Proz.
Bengal-Catechu . . . . .	40 „ 45	„
Kino . . . . .	65 „ 75	„
Butea-Gummi . . . . .	68 „ 74	„
Aleppo-Galläpfel . . . . .	60 „ 70	„
Chines. Galläpfel . . . . .	65 „ 75	„
Istrische Galläpfel . . . . .	20 „ 26	„
Knopperrn . . . . .	28 „ 50	„
Nelkenwurzel . . . . .	36 „ 42	„
Tormentillwurzel . . . . .	20 „ 40	„
Gambir . . . . .	35 „ 45	„
Sumach . . . . .	10 „ 20	„
Divi-Divi . . . . .	30 „ 40	„
Bahlah . . . . .	18 „ 22	„
Myrobalanen . . . . .	40 „ 46	„
Granatbaumrinde . . . . .	30 „ 35	„
Junge Eichenrinde . . . . .	18 „ 23	„
Alte Eichenrinde . . . . .	10 „ 18	„
Eichenspiegelrinde . . . . .	12 „ 18	„
Fichtenrinde . . . . .	5 „ 15	„
Birkenrinde . . . . .	2 „ 3	„
Buchrinde . . . . .	2 „ 3	„
Kastanienrinde . . . . .	2 „ 8	„
Rosskastanienrinde . . . . .	1,5, 3	„

Ulmenrinde . . . . .	2 bis 4 Proz.
Eschenrinde . . . . .	2,5,, 4 „
Weidenrinde . . . . .	6 „ 12 „
Ellernrinde . . . . .	26 „ 38 „
Ratanhawurzel . . . . .	30 „ 40 „
Amerikanisches Tanninextrakt	13 „ 16 „

Um aus dem spezifischen Gewicht einer Galläpfelgerbsäurelösung den Gehalt derselben ersehen zu können, hat Hager die durch eine Reihe von (bei 17,5°) ausgeführten Versuchen ermittelten Werte in folgende Tabelle zusammengestellt:

Prozent	Spez. Gew.	Prozent	Spez. Gew.	Prozent	Spez. Gew.
20	1,0824	13,0	1,0551	6,25	1,0252
19,75	1,0814	12,75	1,0541	6,0	1,0242
19,5	1,0803	12,5	1,0530	5,75	1,0232
19,25	1,0792	12,25	1,0520	5,5	1,0222
19,0	1,0782	12,0	1,0510	5,25	1,0211
18,75	1,0772	11,75	1,0499	5,0	1,0201
18,5	1,0761	11,0	1,0489	4,75	1,0191
18,25	1,0751	10,75	1,0479	4,5	1,0181
18,0	1,0740	10,5	1,0468	4,25	1,0170
17,75	1,0730	10,25	1,0458	4,0	1,0160
17,5	1,0719	10,0	1,0447	3,75	1,0150
17,25	1,0709	9,75	1,0437	3,5	1,0140
17,0	1,0698	9,5	1,0427	3,25	1,0130
16,75	1,0688	9,25	1,0416	3,0	1,0120
16,5	1,0677	9,0	1,0406	2,75	1,0110
16,25	1,0666	8,75	1,0396	2,5	1,0100
16,0	1,0656	8,5	1,0386	2,25	1,0090
15,75	1,0646	8,25	1,0375	2,0	1,0080
15,5	1,0635	8,0	1,0365	1,75	1,0070
15,25	1,0625	7,75	1,0355	1,5	1,0060
15,0	1,0614	7,5	1,0345	1,25	1,0050
14,75	1,0604	7,25	1,0334	1,0	1,0040
14,5	1,0593	7,0	1,0283	0,75	1,0030
14,25	1,0583	6,75	1,0273	0,5	1,0020
14,0	1,0572	6,5	1,0263	0,25	1,0010
13,75	1,0562				

Die Eichengerbsäure wird nach Wagner in eine physiologische (Eichenrindengerbsäure, *Acidum quercitanicum*) und eine pathologische (Galläpfelgerbsäure, *Acidum gallotannicum*) unterschieden. Die erstere dient als Gerbmaterial und findet sich in der Rinde der Eichen,

Fichten, Weiden, Buchen, im Bahlah, der Valonia, den Divi-Divi-Schoten und im Sumach. Dass sie kein Glykosid der Gallussäure ist, geht auch noch daraus hervor, dass sie bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure, sondern Brenzcatechin oder Oxyphensäure liefert. — Die pathologische Gerbsäure (*Acidum tannicum*, *Tanninum*) findet sich in den Galläpfeln, auch in den chinesischen und japanischen Galläpfeln und den Knoppeln. Sie ist ein Glykosid, liefert als Spaltungsprodukt Gallussäure, bei der trockenen Destillation Pyrogallussäure.

Die beiden Eichengerbsäuren fällen Leim aus der wässerigen Lösung vollständig in Form eines weissen oder grauen zähen Niederschlages. — Sie werden ihren Lösungen durch tierische Haut vollständig entzogen. Die Gewichtszunahme der Haut ist gleich der aufgenommenen Gerbsäure. — Mit Ferrisalzen erzeugt sie blaue oder blauschwarze Niederschläge, — mit Brechweinstein weisse gelatinöse Niederschläge, — mit vielen Alkaloiden (auch Morphin in essigsaurer Lösung) und einigen wenigen indifferenten Bitterstoffen weisse, in Wasser unlösliche, in verdünnten Mineralsäuren lösliche Niederschläge. — Sie fällen ferner Stärkemehl und Albumin aus ihren wässerigen Lösungen, — reduzieren kalische Kupferlösung und Kaliumpermanganat. — Kuprioxyd, auch Zinkoxyd entziehen den Lösungen die Gerbsäure vollständig. — Ammoniummolybdänat färbt die Gerbsäurelösungen, besonders beim Erwärmen, schön rot, welche Färbung durch Oxalsäurelösungen zum Teil wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Zur Bestimmung der Gerbsäure, speziell der Eichengerbsäure, sind eine ganze Menge von Methoden bekannt. Sämtliche gehen von der Gallusgerbsäure aus, obschon die Molekulargewichte der verschiedenen Arten von Gerbsäure erheblich von einander abweichen. Die erhaltenen Resultate haben deshalb mehr nur relative Bedeutung. Selbst die Gerbsäure der türkischen Galläpfel ist mit derjenigen der chinesischen und japanischen Galläpfel nicht identisch. Bei einigen Methoden werden die Gallussäure und die Pektinsäure, welche häufig die Gerbsäure zu begleiten pflegen, in das Resultat hineingezogen, und man erhält als Resultat zu viel Gerbsäure. Von den bisher bekannt gewordenen Methoden geben diejenigen von Wagner und von Fleck, letztere nach der von Sackur und Wolf vorgeschlagenen Modifikation, die besten Resultate. Diese beiden Methoden sind nicht schwer auszuführen, nur ist bei der Wagnerschen Methode die Endreaktion sehr schwer zu erkennen, wenn die Gerbsäure dunkel gefärbt ist.

1. Methode der Gerbsäurebestimmung nach R. Wagner. Sie besteht darin, dass man der Gerbstofflösung so lange eine titrierte und mit etwas Anilinrot gefärbte Cinchoninsulfatlösung zusetzt, als noch eine Trübung damit stattfindet. Es fällt hierbei die Gerbsäure als Cinchonintannat aus und man erkennt das Ende der Reaktion an der roten Färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit. Die als Probeflüssigkeit dienende Cinchoninsulfatlösung wird dargestellt durch

Auflösen von 4,523 g krystallisiertem Cinchoninsulfat, etwa 0,1 g essigsaurem Rosanilin oder Fuchsin, 0,5 g Schwefelsäure und so viel destilliertem Wasser, dass ein Liter Flüssigkeit resultiert. Jeder *ccm* ist in 100 *ccm* in 0,01 Eichenrindengerbsäure auszufällen. Man erschöpft 10 g des zu untersuchenden gerbsäurehaltigen Materials durch wiederholtes Auskochen mit destilliertem Wasser und bringt die vereinigten filtrierten Auszüge durch Zusatz von Wasser auf das Volum von 500 *ccm*, so dass je 50 *ccm* dieser Flüssigkeit den Gerbstoffgehalt von einem Gramm des Gerbmateri als enthalten. Zu 50 *ccm* der so erhaltenen Flüssigkeit setzt man nach dem Erkalten so lange unter kräftigem Umrühren von der gefärbten Cinchoninprobelösung hinzu, bis das Ganze anfängt die Farbe des Anilinrotes beizubehalten. Bei Einhaltung der gegebenen Gewichts- und Volumverhältnisse giebt die Zahl der verbrauchten *ccm* Probeflüssigkeit die Gerbsäuremenge in Centigrammen an, oder jeder *ccm* entspricht einem Prozent Gerbsäure.

2. Methode der Gerbsäurebestimmung von Fleck. Sie gründet sich darauf, dass Gerbsäure und Gallussäure durch neutrales Cupriacetat gefällt werden und man dem gemischten Kupferniederschlag das Gallat durch Ammoniumkarbonat entziehen kann, sowie auf die darauf folgende volumetrische Kupferbestimmung in dem in Ammoniumkarbonatlösung unlöslichen Rückstand mit Cyankaliumlösung. Diese Methode ist in Betreff des letzteren Punktes eine sehr unsichere und wurde von Sackur und Wolf dahin abgeändert, dass das Kupfertannat als Oxyd gewogen wird. Der filtrierte, wässrige, kalte Auszug wird mit einer filtrierten Lösung des krystallisierten Kupferacetates ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, gegläht, erkaltet mit Salpetersäure angefeuchtet und nochmals gegläht. Das Gewicht des Kupferoxyds mit 1,304 multipliziert ergibt die Menge der Gerbsäure in der Eichenrinde. Bei dieser Methode wird die Pektinsäure mit ausgefällt, wodurch die Resultate zu hoch werden. Um dies zu vermeiden, wird ein Teil der zerkleinerten Eichenrinde (z. B. 5 g) in einem Glaskolben zuerst mit einer zehnfachen Menge destillierten Wassers gekocht, nachdem ungefähr 5 Teile Flüssigkeit verdampft sind, mit 10 Teilen 90 proz. Weingeist übergossen und eine Stunde digeriert, die Flüssigkeit von der Rinde abgegossen, die Rinde wiederum mit 10 Teilen 60 proz. Weingeist digeriert, endlich das Ganze in einen Trichter gebracht, dessen Ausflussrohr mit angefeuchteter lockerer Baumwolle geschlossen ist, und die Rinde mit etwas 60 proz. Weingeist nachgewaschen. Der Auszug wird zur Extraktstärke eingedampft mit 10 bis 15 Teilen kaltem destilliertem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Kupferacetat gefällt. — Handelt es sich darum, etwa gleichzeitig vorhandene Gallussäure mitzubestimmen, so ist der Auszug der Gerbstoffsubstanz in zwei gleiche Volumen zu teilen, jedes Volum mit Kupferacetat auszufällen und aus dem einen Niederschlag das Gallat durch Ammoniumkarbonat auszuziehen, während mit dem andern Niederschlag direkt die Kupferbestimmung ausgeführt wird.

Die Differenz beider Bestimmungen entspricht der durch Gallussäure ausgefallenen Kupfermenge. Diese Differenz wird mit 0,9 multipliziert um die Quantität der Gallussäure zu erfahren. Der stöchiometrisch genaue Faktor wäre eigentlich 0,9126, doch ist die Abkürzung berechtigt weil bei der Auflösung des Kupfergallates immer auch etwas Tannat in Lösung geht, welcher Fehler durch die Abkürzung teilweise ausgeglichen wird.

3. Gerlands Methode der Gerbsäurebestimmung, die übrigens, da sie keine scharfe Endreaktion bietet, nur sehr vereinzelt angewendet werden dürfte, wird mit einer titrierten Brechweinsteinlösung ausgeführt. Diese erhält man durch Auflösen von 2,555 Brechweinstein, den man bei 100° ausgetrocknet hat, zu einem Liter Lösung und es entspricht jeder *ccm* derselben 0,05 Gerbsäure. Die Reaktion verläuft glätter bei Gegenwart von Ammoniumchlorid; etwa vorhandene Gallussäure, sowie auch Pektinstoffe bleiben dabei unberührt. Die Gerbsäurelösung oder der Auszug des Gerbmateri als wird mit Ammoniumchloridlösung gemischt und unter kräftigen Umrühren so lange von der Brechweinsteinlösung zugesetzt, bis diese in der durch Absetzen geklärten Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorbringt.

4. Die Methode von Hammer giebt eigentlich am direktesten an, was ein zu untersuchendes Gerbmateri al für den Gerber wert ist. Sie besteht darin, dass man einen erschöpfenden Auszug aus dem Gerbmateri al herstellt, den man durch Abdampfen konzentriert und nach dem man zuvor das spez. Gew. genau genommen hat und mit überschüssiger getrockneter und durch Raspeln zerkleinerter tierischer Haut (auf einen Teil des vermuteten Gerbstoffs 4 bis 5 Teile Haut) bis zur Absorption stehen lässt. Alsdann giebt man auf ein Filter und bestimmt das spezifische Gewicht im Filtrat bei der gleichen Temperatur wie im ursprünglichen Auszug. Die Verminderung des spezifischen Gewichtes ist auf Kosten des der Lösung durch die tierische Haut entzogenen Gerbstoffes zu schreiben und man kann die entsprechende Prozentzahl aus der weiter oben stehenden Tabelle ablesen. — Will man diese Methode zur exakten Bestimmung des Gerbstoffes in einer Flüssigkeit anwenden, die gleichzeitig Pektinkörper enthält, so fällt das Resultat zu hoch aus, da gleichzeitig auch die Pektinkörper an die tierische Haut gehen. Zur Umgehung dieser Fehlerquelle fällt man, wie dies bei der Fleckschen Methode angegeben ist, die Pektinstoffe durch Weingeist aus und entfernt diesen aus dem Filtrate durch Abdampfen vollständig, bevor man zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes schreitet.

5. Die Methode der Gerbsäurebestimmung nach Hager gründet sich auf die Eigenschaft des geblühten Cuprioxys, die in einer Flüssigkeit enthaltene Gerbsäure vollkommen an sich zu ziehen; man bestimmt die Gerbsäuremenge entweder durch die Gewichtszunahme des Cuprioxys oder, wie dies bei der Hammerschen Methode geschieht, aus der Differenz der spezifischen Gewichte vor und nach der Behandlung der

Flüssigkeit mit Cuprioxyd. Die Extraktion des Gerbstoffes aus dem zu untersuchenden Gerbmateriel geschieht in ähnlicher Weise, wie nach der Fleckschen Methode, mit Wasser und Weingeist. Der letztere muss durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt und die hinterbleibende Flüssigkeit nach der Filtration auf ein rundes Volumen gebracht werden. Man setzt dieser Flüssigkeit etwa das Fünffache des vermuteten Gerbstoffes hinzu, erwärmt eine Stunde lang gelinde und lässt dann, unter bisweiligem Umschütteln, einen Tag lang stehen.

Das Filtrat vom Kupferoxydbodensatz wird wieder mit Wasser auf das frühere Volumen genau ergänzt und wenn man das Resultat gewichtsanalytisch erfahren will, der Kupferoxydbodensatz gewaschen, im Wasserbad getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme giebt den Gerbstoffgehalt an.

6. Die Methode von G. Müller. C. D. Braun\*) sagt von ihr, dass sie mit Unrecht als eine praktische empfohlen werde. Sie erfordert bei ihrer Ausführung eine peinliche Sorgfalt, auch der Endpunkt ist schwer zu treffen, da die Flüssigkeit stets trübe bleibt. Die Resultate sind deshalb unsicher und meist zu hoch, weil auch die Pektinstoffe gefällt werden. Die Fällung geschieht hierbei durch eine Leimlösung. Diese wird bereitet aus 4 Teilen gutem Tischlerleim, 128 Teilen Wasser und 1 Teil Alaun. Zur erkalteten Abkochung aus 10 g Gerbmateriel wird unter Umrühren die Leimlösung gesetzt, so lange noch eine Fällung entsteht. Jedes g Leimlösung entspricht 0,03226 Galläpfelgerbsäure.

Nach der Handtkeschen Methode wird die Gerbsäure aus dem mit Essigsäure bewerkstelligten und wieder genau neutralisierten Auszuge durch eine Ferriacetatlösung von bekanntem Gehalt ausgefällt. Die Methode wird durch die grosse Neigung des Ferriacetates, basische Salze auszuscheiden, deren Eisengehalt sehr schwankend ist, sehr unsicher. — Auch die Löwenthalsche Methode, nach welcher die Gerbsäure durch eine Permanganatlösung titriert wird, hängt hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate ganz davon ab, was das betreffende Gerbmateriel noch ausser Gerbsäure von organischen Stoffen an das Extraktionsmittel abgiebt. — Fehling titriert mit Leimlösung.

Die Bestimmung der Gerbsäure im fertigen Leder. Das getrocknete und in kleine Stücke zerschnittene Leder wird mit einem von Wasser und Weingeist vollkommen freien Äther behandelt, um ihm Fett und Harz zu entziehen; alsdann wird es abwechselnd mit verdünntem Weingeist und Wasser abgekocht und der nach dem Erkalten filtrirte Auszug nach der Fleckschen Methode geprüft. An Stelle der Gerbsäure findet man im alten Leder oft Gallussäure.

Die Frage, ob ein Leder voll-lohgar ist, d. h. durch und durch gegerbt ist, entscheidet sich schon durch die physikalischen Eigenschaften desselben. Ein gutes Sohlleder ist z. B. dicht, fest, biegsam, auf

\*) Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie VII, S. 131.