HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	1. Ein neuer qual. -chem. Nachweis von Sulfitcellulose-Extrakten : (Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.) (VII. Mitteilung)
Author(s)	Grasser, G.
Citation	Journal of the Faculty of Agriculture, Hokkaido Imperial University, 23(5), 151-156
Issue Date	1930-01-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/12631
Type	bulletin (article)
File Information	23(5)_p151-156.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

1. Ein neuer qual.-chem. Nachweis von Sulfitcellulose-Extrakten

(Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.)

(VII. Mitteilung)

Von

Prof. Dr. G. Grasser

Der Nachweis von Sulfitcellulose-Extrakten als Beimengung zu den pflanzlichen Gerbstoffextrakten stösst heute noch auf Schwierigkeiten. Die übliche Procter — Hirst'sche Reaktion[1] ist unzuverlässig, wie dies aus vielen Untersuchungen hervorgeht,[2] indem sie auch dort ein positives Resultat zu geben vermag, wo z.B. faulendes Holz der Extraktion unterworfen oder wo Sulfite zur Beförderung der Extraktion herangezogen worden waren ; in beiden letztgenannten Fällen geht Ligninsubstanz in Lösung, die nun die bekannte Fällung mit salzsaurem Anilin bewirkt.

Der elektroosmotische Nachweis der Sulfitcellulose-Extrakte nach GRASSER[3], wobei das anodische Dialysat sowohl die Schwefelsäure — Reaktion als auch die Fällung mit salzsaurem Anilin aufweist, hat sich bisher in allen Fällen als sehr empfindlich und eindeutig erwiesen, doch erfordert dieses Verfahren eine kleine elektroosmotische Apparatur.

Es wurde festgestellt, dass Sulfitcellulose — Ablaugen beachtenswerte Mengen von Vanillin enthalten und können erstere zur techni-

1) Collegium 1909, 185
2) Becker : Collegium 1912, S. 613
Small : ,, 1913, S. 167
Baldracco : ,, 1913, S. 251
Moeller : ,, 1914, S. 152, 382
,, ,, 1916, S. 557
Gansser : ,, 1914, S. 324
Hodes : ,, 1914, S. 384
,, ,, 1916, S. 393
Loveland : J. A. L. C. A. Bd. 8, Heft 3 S. 3 (1913)
Grasser : Z. f. Leder -u. Gerbereichem. Bd. 1, Heft 11/12 (Sept. 1922)
3) Collegium 1920 S. 17

[Jour. Facul. Agr., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIII, Pt. 5, Dec., 1929]

schen Gewinnung des letzleren herangezogen werden.[1] Dieses Verfahren beruht darauf, dass die eingedampften Ablaugen erst der alkalischen Oxydation unterworfen werden, worauf dem angesäuerten Oxydationsprodukt mit Aether das Vanillin entzogen wird.

GRASSER[2] hat nun die bekannte Phloroglucin — Reaktion der Gerbstoffe, nach welcher die Auszüge von Eichenholz, Gambir, Kastanienholz, Maletto, Mimosa und Valonea eine deutlich violette Färbung auf Fichtenholz geben und welche auf der Bildung eines violettgefärbten Reaktionsproduktes zwischen dem Phloroglucin der genannten Gerbstoffe und dem Vanillin des Fichtenholzes beruht, abgeändert und an Stelle des Fichtenholzes eine alkoholische Vanillinlösung bezw. ein damit behandeltes Filterpapier empfohlen.

Kombiniert man nun den letzteren Nachweis mit dem erstgenannten Verfahren der Vanillin-Gewinnung aus Sulfitcellulose-Extrakt, so kann man durch Anwendung einer Phloroglucinlösung folgenden qualitativen Nachweis von Sulfitcellulose — Extrakt bewerkstelligen:

Etwa 10 ccm des zu untersuchenden Gerbstoffextraktes verdünnt man mit der 3 bis 4 fachen Wassermenge, macht mit einer etwa 10 %igen NaOH — Lösung deutlich alkalisch und kocht diese Mischung unter Rühren in einer Porzellanschale etwa 10 Minuten lang. Man säuert nun mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) an und kocht kurz, um durch Hydrolyse der Gerbstoffe deren unlösliche Abscheidung zu erreichen. Man kühlt nun ab, filtriert vom abgeschiedenen Gerbstoff und schüttelt das saure Filtrat mit etwa 5 ccm Aether kräftig aus. Durch kurzes Ruhenlassen und eventuellen Zusatz einiger Tropfen Alkohol tritt rasch eine Trennung der ätherischen und wässerigen Lösung ein. Erstere zeigt je nach dem Verlauf der Hydrolyse und der Art des Pflanzengerbstoffes eine gelbe bis hellbraune Färbung. Man zieht nun die ätherische Lösung mit Hilfe einer Pipette ab, bringt sie mit 1 — 2 ccm einer 1 %igen alkoholischen Phloroglucinlösung zusammen und setzt 2 — 3 ccm konz. Salzsäure hinzu. War nun dem Gerbstoffextrakt Sulfitcellulose — Extrakt beigemengt, so tritt eine deutliche Rotfärbung der Lösung ein. Diese Färbung zeigt sich bereits sehr deutlich bei einer Beimen-

1) Kürschner: Journ. pr. Chem. 1928 S. 238
Chem. Ztg. (Chem. techn. Uebers.) 1928. S. 104
Chem. Ztg. 1928 S. 766

2) Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX, 4, 224 (1928)

gung von 5 % Sulfitcellulose — Extrakt zum Gerbstoffextrakt und nimmt mit steigender Menge des ersteren an Intensität zu. Da ein Verschneiden der pflanzlichen Gerbstoffextrakte mit Sulfitcellulose — Extrakt unter der genannten Grenze wohl kaum von praktischem Wert wäre, wird diese rasch ausführbare Reaktion überall dort ein eindeutiges positives Resultat ergeben, wo tatsächlich Sulfitcellulose — Extrakt zugegen ist. Dieselbe Untersuchung bei einer Reihe reiner Pflanzengerbstoff — Extrakte durchgeführt, ergab überall ein negatives Resultat.

---

2. Ultraviolett-Strahlen und ihre gerbereichemische Anwendung

Von

Prof. Dr. G. Grasser

Die von der Analysen-Quarzlampe erzeugten Strahlen dienen heute schon vielfach analytischen Zwecken, insbesondere findet diese Lampe aber für Vorproben auf mannigfachem Gebiete Anwendung. Sie wird bis jetzt zur Prüfung von Mineralien, Farben, Edelsteinen, organischen Verbindungen, ferner in der Textil-, Gummi-, Farben-, Brennstoff- und Zucker-Industrie, in der Pharmazie, Medizin, Biologie, Lebensmittel-, gerichtlichen und Photo-Chemie empfohlen.[1] Das ursprünglich nur durch Schätzung von Farbton und Intensität der Lumineszenz erzielte qualitative Ergebnis konnte neuerdings mit Hilfe des Zeiss'schen Stufen-Photometers einer exakteren Beurteilung zugeführt werden, so dass man bereits von einer zum Teil echten qualitativen Begutachtung, bei vereinzelten Fällen sogar von quantitativer Ermittlung sprechen kann.

In der vorliegenden Untersuchung soll auf einige qualitative und photosynthetischen Ergebnisse kurz eingegangen werden, welche Verfasser bisher bei seinen Untersuchungen erzielte; über die gerbbefördernde Wirkung bei einigen Versuchen wurde bereits früher kurz berichtet.[2]

---

1) Vergl: Danckwortt, Lumineszenz-Analyse (Leipzig 1928)

2) Grasser-Sun Tau: Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIII, 4, 127 (1929)

1) Qualitative Anwendung.

Die filtrierten (nicht sichtbaren) Ultraviolett-Strahlen, wie sie von der Quarzlampe beim Schliessen des Filterglases zur Verfügung stehen, auf Leder verschiedener Gerbung einwirken gelassen, zeigen deutliche Unterschiede. Es konnte festgestellt werden, dass hornige Stoffe (Keratin), z. B. die Fingernagelsubstanz, ferner die Narbenseite der tierischen Haut stark blauviolette Lumineszenz zeigen. Aber auch die Blösse als solche bezw. im notgaren Leder, also die nur unvollständig an Gerbstoff gebundene Hautsubstanz weist ein blauviolettes Leuchten bei der genannten Behandlung auf.

Pflanzlich gegerbtes Leder, insofern dasselbe eine volle Gare erlangt hatte, zeigte im nicht verdunkelten Zimmer keinerlei bemerkenswerte Lumineszenz.

Kombiniert man aber den pflanzlichen Gerbstoff mit dem Chromgerbstoff, wie dies z. B. bei Velourleder üblich ist, so zeigt ein solches Leder einen stark leuchtenden Schnitt.

Bei *reiner* Chromgerbung konnte dagegen nur eine mässige Lumineszenz des Schnittes erkannt werden.

Eine Probe eines stark gefetteten Eisenleders, hergestellt mit Hilfe des Röhm'schen Eisensalzes und der Röhm'schen Spezialöle, wies nur eine mässige Lumineszenz am Schnitt des Leders auf.

Ein nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik Röhm & Haas, Darmstadt hergestelltes weisses Lammleder, das mit Hilfe von Telaon G. Lipon BG, Formaldehyd und Eigelb gegerbt worden war, zeigte auf der ganzen Lederoberfläche eine starke, violette Lumineszens.

Ein rein fettgares Leder, wie es z. B. im sog. Japanleder vorliegt, wies ebenfalls deutliche Lumineszenz auf.

Fett als Schmiermittel bei verschiedenen pflanzlich gegerbten Ledern angewandt, zeigte insofern fleckenartige Lumineszenz, als die Fettstoffe qualitativ und quantitativ verschiedenartig auf dem Leder verteilt erscheinen; es kann somit die Bestrahlung eines Leders mit den Ultraviolett-Strahlen sowohl eine ungleichmässige Fettverteilung als auch eine qualitativ verschiedenartige Verteilung eines Fettgemisches zu erkennen geben.

Die allein bezw. kombiniert angewandten synthetischen Gerbstoffe (Neradol D, Neradol ND, Ordoval G und 2G, Gerbstoff F) ergaben überall dort eine intensive blauviolette Lumineszenz, wo Naphtalinabkömmlinge den Kunstgerbstoffen zu Grunde liegen

(z. B. Neradol ND); Phenolabkömmlinge (z. B. Neradol D) zeigen keinerlei bemerkenswertes Leuchten der damit behandelten Leder.

Folgende Tabelle zeigt das Verhalten der verschiedenen Gerbungen (Gerbstoffe) bei der Ultraviolett-Strahlen-Behandlung:

Gerbung		Lumineszenz
keine (Blösse)		+++
pflanzliche		–
Chrom		+
pflanzl. + Chrom		+++
Telaon		+++
Fett		++
Synthet. Gerbst.	Naphtalin-Abkömmlg.	+++
	Phenol-Abkömmlg.	–
(Fett als Fettungsmittel)		+

2) Synthetische Anwendung.

Um die synthetische Wirkung der Ultraviolett-Strahlen zu erproben, wurde vor allem die Bildung gerbender Stoffe untersucht, wie sie bei der Kondensation von aromatischen Sulfosäuren mit Formaldehyd eintritt.[1] Zu diesem Zwecke wurde eine halbkonzentrierte Phenolsulfosäure-Alkohollösung mit 10 % Formaldehyd versetzt[2] und bei Zimmertemperatur mehrere Stunden lang stehen gelassen. Hierbei trat weder Aenderung der Farbe ein noch vermochte diese Lösung mit Gelatine-Kochsalz-Lösung eine Fällung hervorzurufen. Wurde diese alkoholische Lösung am Wasserbade zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt, so änderte sich nichts in ihrer Zusammensetzung. Wurde eine solche Lösung aber nun eine Stunde lang der direkten Ultraviolett-Strahlen-Behandlung ausgesetzt (ohne dass Erwärmung erfolgte), so trat alsbald hellbraune Färbung auf, die Flüssigkeit blieb in Wasser klar löslich, wurde aber durch Gelatine vollständig ausgefällt. Es war somit bereits nach einstündiger Bestrahlung mit den Ultraviolett-Strahlen Kondensation zu Methylendiphenolsulfosäure eingetreten und konnte diese Bestrahlung ein

1) Vergl.: Grasser, Synthese gerbender Stoffe. 1. Mittlg. Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIV, 373, (1929)

2) Vergl.: Grasser, Synthet. Gerbstoffe. (Berlin 1920)

stundenlanges Erhitzen der genannten Lösung unter Rückflusskühlung ersetzen.

Ein weiterer Versuch, der ebenfalls gerbstoffsynthetisches Interesse besitzt, bestand in der Einwirkung von Formaldehyd auf eine wässerige, alkalische Lösung von β-Naphtol. Lässt man eine solche Mischung bei Zimmertemperatur mehrere Stunden lang stehen, so tritt keine Farbenänderung ein und ein Zusatz von Salzsäure bewirkt nur eine vollständige Ausfällung des unveränderten β-Naphtols. Wird diese Mischung aber 1½ Stunden lang der direkten Ultraviolett-Bestrahlung ausgesetzt, so tritt allmähliche Trübung und Braunfärbung der Flüssigkeit ein; ein Zusatz von Salzsäure fällt nun blassbraune Flocken, die ein Gemisch aus Methylendinaphtol und unverändertem Naphtol vorstellen.

Wurde schliesslich an Stelle des β-Naphtols seine Sulfosäure genommen und ~~diese in~~ wässeriger Lösung ohne Alkalizusatz unter Formaldehyd-Zusatz zwei Stunden lang dieser Bestrahlung ausgesetzt, so trat nur Hellbraunfärbung ein, das in Wasser klar löslich bleibende Reaktionsprodukt fällte aber nun Gelatinelösung sehr kräftig. Es war somit auch hier die wasserlösliche Methylendinaphtolsulfosäure entstanden, welche die bekannte, gelatinefällende d. h. gerbende Eigenschaft aufweist.

Diese hier kurz mitgeteilten Vorversuche, welche zur Photosynthese zahlreicher gerbender Stoffe führt, beweisen die theoretische Brauchbarkeit dieser Synthesen; inwieweit sie ein praktisches Interesse gewinnen werden, kann erst eine systematische Untersuchung des ganzen Gebietes ergeben.