

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1891. Heft 11.

Über einen im Thran vorkommenden stickstoffhaltigen Körper.

Von

Dr. Rudolf Jahoda.

Die von W. Fabrion, S. 172 d. Z., veröffentlichte Abhandlung „Die Theorie des Sämischemprozesses“, veranlasst mich, meine Studien über den im Thran und Dégras vorkommenden stickstoffhaltigen Körper, welche ich vor 2 Jahren an der k. k. Versuchsstation für Lederindustrie in Wien gemacht habe, zu veröffentlichen.

Die Arbeit konnte nicht zu einem vollständigen Abschluss gebracht werden, nichtsdestoweniger geht daraus zur Genüge hervor, dass die meisten der bisher über diesen Körper ausgesprochenen Ansichten zu mindest nicht genügend begründet erscheinen. Ich habe damals zuerst nachgewiesen, dass dieser Körper thattsächlich Stickstoff enthält.

Zur Abscheidung und Reindarstellung dieses stickstoffhaltigen Körpers benutzte ich folgenden Gang: Thran bez. Dégras wurde mit Kali verseift, die verdünnte Seifenlösung filtrirt, mit Kochsalz versetzt und aufgekocht; nach längerem Stehen scheidet sich die Seife der gewöhnlichen Fettsäuren als eine feste Kruste oben aufschwimmend ab. Diese wird abgehoben, wieder aufgelöst und der Vorgang wiederholt; es hinterbleibt eine schwarz gefärbte Lösung und z. Th. am Boden des Gefäßes schwarze Seife. Diese wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Der auf diese Weise abgeschiedene Körper hat ein zähes, harzartiges Aussehen und ist schwarz gefärbt. Das Aussehen rechtfertigt einigermaassen den von Jean beigelegten Namen „harzartige Substanz“. Um die noch anhaftenden und eingeschlossenen Fettsäuren zu entfernen, wird am besten mit Wasser gekocht, der specifisch schwerere schwarze Körper sinkt zu Boden, während die Fettsäuren oben aufschwimmend abgegossen werden können. Bei oftmaligem Wiederholen dieser Behandlung wird dieser Körper körnig und lässt sich zwischen den Fingern trocken zerreiben; schliesslich wird er noch gepulvert und im Soxhlet'schen Apparat bis zur Er schöpfung mit Petroleumäther ausgezogen.

Aus dem Thran sowohl wie aus dem Dégras erhält man denselben Körper; er muss, wenn er vollständig fettsäurefrei ist, beim Erhitzen auf 110° immer noch trocken und pulverig bleiben. Er besitzt im compacten Zustande eine tief schwarze Farbe, fein gepulvert dagegen, oder eben aus der Seifenlösung ausgeschieden, eine hellbraune Farbe. Alle weiteren Reinigungsversuche blieben ohne Erfolg. Er wurde in alkoholischer, sowie in wässriger ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle gekocht oder auch in Alkohol gelöst und durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden, dies vermochte jedoch an dem Aussehen nichts zu ändern.

Dagegen blieb er nach allen diesen Operationen immer noch stickstoffhaltig.

In Wasser löst er sich nur spurenweise, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig; unlöslich ist er in Äther, Benzol und Petroleumäther. Auch von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird er aufgenommen und beim Verdünnen unverändert abgeschieden. Er tritt unter keinen Umständen krystallisiert auf, kommt auch nicht zum Schmelzen, bleibt vielmehr bis über 200° fast vollständig unverändert. Der aus Thran abgeschiedene Körper ergab bei der Analyse:

| | | | |
|-------------|-------------|-----|-------------|
| Kohlenstoff | 68,05 Proc. | und | 68,02 Proc. |
| Wasserstoff | 7,95 | - | - |
| Stickstoff | 3,39 | - | - |

In Eisessig gelöst und mit Bromwasser behandelt, tritt in der Kälte langsam Entfärbung ein. Nach längerem Stehen scheidet sich ein gelb gefärbter Körper aus, der sich als ein Bromadditionsproduct erwies. Die Analyse gab:

| | |
|-------------|-------------|
| Kohlenstoff | 48,92 Proc. |
| Wasserstoff | 5,33 - |
| Brom | 21,76 - |
| Stickstoff | 2,10 - |

Der aus Dégras abgeschiedene Körper ergab bei der Analyse:

| | | | |
|-------------|-------------|-----|-------------|
| Kohlenstoff | 66,91 Proc. | und | 67,35 Proc. |
| Wasserstoff | 7,45 | - | - |
| Stickstoff | 2,01 | - | - |

Alle diese Analysen zeigen, dass in beiden Fällen dieselbe Substanz vorliegt, jedoch noch nicht in vollständig reinem Zustande. Ich habe daher etwa 10 g derselben in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Salz-

säure in 4 Fractionen ausgefällt. Die beiden äussersten Fractionen wurden analysirt.

| | I. Fraction | IV. Fraction |
|-------------|-------------|--------------|
| Kohlenstoff | 68,20 Proc. | 65,64 Proc. |
| Wasserstoff | 7,76 | 7,22 |

Ich unternahm noch einen weiteren Reinigungsversuch, indem ich gleiche Mengen dieses Körpers und Kaliumpermanganates in $\frac{1}{2}$ proc. Lösung in der Kälte aufeinander wirken liess. Zu diesem Versuche wurden die vorher analysirten 2 äussersten Fractionen getrennt genommen.

Nach der Oxydation wurde filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure das Oxydationsproduct ausgefällt. Es erscheint dieses anfangs ganz weiss, ist aber nach dem Trocknen entschieden braun gefärbt, so dass es im Aussehen nur wenig vom ursprünglichen Körper verschieden ist. Aus den beiden ursprünglich etwas verschiedenen Fractionen erhielt ich auf diesem Wege zwei Körper von ganz gleicher Zusammensetzung.

| | I. | II. |
|-------------|-------------|-------------|
| Kohlenstoff | 64,34 Proc. | 64,08 Proc. |
| Wasserstoff | 7,56 | 7,23 |
| Stickstoff | 4,28 | - |

Die daraus berechnete Formel entspräche $C_{18}H_{25}NO_5$. Es mag wohl dieser Körper in einem Zustande grösserer Reinheit sich befinden, als der ursprüngliche.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass Fahrion gar nicht dieselbe Substanz in Händen hatte oder wenigstens nicht im reinen Zustande. Die Behauptung allein, dass sich über 20 Proc. von derselben in Äther lösten, deutet schon darauf hin, dass sie mindestens so viel an Fettsäuren enthielt, denn der oben beschriebene Körper ist in Äther vollständig unlöslich. Fahrion behauptet weiter, dass bisher von einem Stickstoffgehalt in Thranen nichts bekannt war. Das ist unrichtig, denn Gautier und Mourguès haben (C. r. 107 S. 110, 254, 626, 743) im Leberthran mehrere Stickstoffbasen nachgewiesen: Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Dihydrolutidin, Morhuol und die Morhuinsäure von der Formel $C_9H_{13}NO_3$ und noch andere mehrere. Freilich machen die Basen nur kleine Bruchtheile von Procenten aus, und es mag daher wenig bedeuten, wenn man im Thran selbst den Stickstoff nicht nachweisen kann.

Aus der Darstellung des beschriebenen stickstoffhaltigen Körpers aus dem Thran selbst, bei gleicher Zusammensetzung mit dem aus Dégras erhaltenen, entfällt von vornherein der Verdacht, dass mikroskopisch feine Theilchen der Haut als Verunreinigung den Stickstoffgehalt bedingen. Ausserdem würden dem Gewichte nach mehr als 50 Proc.

dieser Hautbestandtheile erforderlich sein, um den Stickstoffgehalt des fraglichen Körpers auf etwa 3 Proc. im Mittel zu bringen.

Über die Entstehung dieses Körpers können wir so lange nichts Bestimmtes sagen, als wir dessen chemische Natur nicht ergründet haben. Am wahrscheinlichsten ist die grössere Menge im Dégras auf eine Anreicherung dieser beim Sämischi-process, wie es scheint, un wesentlichen Substanz aus dem Thran zurückzuführen. Die Thranen enthalten alle mehr oder weniger davon; ich konnte aus euem Thunfischthran einmal sogar 15 Proc. abscheiden. Die von W. Eitner ausgesprochene Ansicht, dass sich der Körper aus Thran durch Berührung mit der Haut bilde, entbehrt jeder wissenschaftlichen Begründung. Dessen vorgeschlagene Bezeichnungsweise „gerbende Substanz“ scheint mir auch unpassend, weil man demzufolge unwillkürlich in diesem Körper das gerbende Princip beim Sämischi-process vermuthen müsste, was in der That aber nicht der Fall ist.

Zur Antimongewinnung in Portugal.

Von

Dr. J. H. Vogel.

Die in Portugal bergmännisch gewonnenen Erze werden in den seltensten Fällen einer hüttenmännischen Bearbeitung unterworfen; fast durchweg verkauft man sie je nach ihrer mehr oder weniger grossen Reinheit als 1., 2., 3. Product an das Ausland, in erster Linie nach England. — Die im Betriebe befindlichen Minen und die von ihnen zu Tage geförderten Producte sind nicht annähernd ein Ausdruck für den Erzreichtum des Landes. Ungünstige politische Verhältnisse, Abhängigkeit vom Auslande, Unmöglichkeit der Verwerthung minderwerthiger Producte sind nicht selten Veranlassung, bekannte Muthungen unbenutzt liegen zu lassen oder auf den schon in Arbeit genommenen wohl gar den Betrieb einzustellen. Trotzdem ist im Verhältniss zur Grösse des Landes die Anzahl der im Betriebe befindlichen Minen eine nicht unbedeutende, wovon die Abtheilung der bergmännischen Producte auf der allgemeinen Ausstellung einheimischer Erzeugnisse in Lissabon i. J. 1888 ein beredtes Zeugniß ablegte. Es werden heute gewonnen Antimon, Aluminium, Wismuth, Cobalt, Kupfer, Chrom, Blei, Zinn, Eisen, Mangan, Quecksilber, Nickel, Gold, Platin, Silber und Zink.