

## Zur Werthbestimmung des Aluminiums und seiner Legirungen.

Von

Dr. F. Regelsberger.

Die abgekürzten Siliciumbestimmungen, welche ich in voriger Mittheilung (S. 362 d. Z.) beschrieben habe, tragen einen grossen Mangel an sich, der sie für analytische Zwecke nur beschränkt brauchbar erscheinen lässt: dass nämlich für die eintrtenden Siliciumverluste — einerseits durch Verflüchtigen von  $\text{SiH}_4$ , andererseits durch Gelöstbleiben von  $\text{SiO}_2$  — keine Constanten sich finden liessen, mit denen man das Endresultat corrigiren könnte. In Folge dessen ist die Richtigkeit der so erhaltenen Resultate zwar (durch viele Vergleichsanalysen) als wahrscheinlich, aber nicht als analytisch sicher hinzustellen.

Man kann nun die Verflüchtigung von  $\text{SiH}_4$  verhindern, wenn man das Metall mit einem gleichzeitig oxydirend wirkenden Lösmittel behandelt, wozu sich starkes Königswasser sehr gut eignet. Erhitzt man diese Lösung mit concentrirter Schwefelsäure bis etwa zum Siedepunkt der letzteren, so wird die Kieselsäure unlöslich gemacht, so dass der abfiltrirte und geglähte Niederschlag den gesamten Siliciumgehalt des Metalls, theils als Silicium, theils als  $\text{SiO}_2$ , vermengt mit etwas Eisenoxyd enthält. Aus diesem Rückstand zieht Flusssäure nur die gebildete Kieselsäure aus, während Silicium unangegriffen bleibt und erst durch Behandeln mit einem Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure in flüchtiges Fluorsilicium übergeführt wird; das Eisenoxyd bleibt beim letzten Glühen zurück<sup>1)</sup>.

Auf diese Weise erfährt man also nicht nur den Gesamtsiliciumgehalt, sondern auch die Mengen des oxydirbaren und nicht oxydirbaren Siliciums (chemisch gebundenen und graphitischen Siliciums) durch directe Bestimmung (Tab. I), während die hierfür früher angegebene Methode (Schmelzen des Rückstands mit  $\text{NaKCO}_3$  u. s. w.) diese Mengenverhältnisse nur indirect und daher den verschiedenen Versuchsfehlern unterworfen, ergibt.

Das Abrauchen mit Schwefelsäure ist nöthig, weil nur so ein filtrirbarer Niederschlag erhalten wird. Dampft man die Königswasserlösung für sich zur Trockne ein, so wird der Niederschlag so fein, dass er immer wieder durch's Filter mitgerissen wird;

<sup>1)</sup> Über die Eigenschaften der Si-Modificationen siehe Gmelin-Kraut: Anorganische Chemie Bd. 2 S. 723.

nach der Behandlung mit Schwefelsäure aber ballt sich der Niederschlag in grossen Flocken zusammen und Filtration nebst Auswaschen geht ungemein glatt von Statten.

Den Beweis dafür, dass kein Siliciumverlust, weder durch Verflüchtigung von  $\text{SiH}_4$ , noch durch Gelöstbleiben von  $\text{SiO}_2$ , eintritt, darf man in der Übereinstimmung der so erhaltenen Resultate mit den durch Lösung in Kalilauge erhaltenen Ergebnissen als genügend sicher erbracht sehen. Directe Prüfungen lassen sich leicht auch anstellen, z. B. durch Einleiten der beim Lösen entweichenden Gase in Kalilauge und Prüfungen dieser auf  $\text{SiO}_2$ . Schwieriger dürfte die Annahme über die Modificationen des Siliciums experimentell zu bekräftigen sein.

In nachstehenden 2 Tabellen sind die Resultate der zur Prüfung der Methode angestellten Analysen übersichtlich angeordnet. Zur Untersuchung wurden Proben mit möglichst verschiedenem Silicium- und Eisengehalt ausgewählt.

Zur Ausführung des Verfahrens werden 4 g Metallschnitzel in mit Uhrglas bedeckter, tiefer Porzellanschale nach und nach mit etwa 80 cc starkem Königswasser (30 cc Salpetersäure 1,35 spec. Gew. und 70 cc Salzsäure 1,16 spec. Gew.) versetzt, zuletzt noch erwärmt; dann werden unter fortwährendem Kochen etwa 30 cc conc. Schwefelsäure zugegeben, worauf nach kurzer Zeit die Flüssigkeit heller wird und der Niederschlag sich zusammenballt. Wenn keine Säuredämpfe mehr entweichen, gibt man — immer bei aufgelegtem Uhrglas — vorsichtig etwa 150 bis 200 cc Wasser hinzu und filtrirt ab. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird direct im Platiniegel gegläht und dann gewogen = rohe Kieselsäure; dann wird mit etwas reiner Flusssäure<sup>2)</sup> abgeraucht, gegläht und wieder gewogen; Differenz =  $\text{SiO}_2$ <sup>3)</sup>. Wenn der Rückstand nicht rein roth ist, wird mit einem Gemenge von Flusssäure und etwas concentrirter Salpetersäure (bei Anwesenheit von Silicium entstehen rothe Dämpfe) abgeraucht, gegläht und gewogen; die Differenz der beiden letzten Wägungen = Si. Der Tiegelrückstand ist Eisenoxyd.

II. Aluminium-Eisen, im Handel Ferroaluminium oder Stahlaluminium benannt, ist eine Legirung von Eisen mit Aluminium, die außerdem noch die Nebenbestandtheile der legirten Metalle, wie Silicium, Kohlenstoff, Mangan, auch wohl Spuren

<sup>2)</sup> Der Glührückstand der angewandten Flusssäure muss eventuell mit in Rechnung gestellt werden.

<sup>3)</sup> Ist der Rückstand bedeutend, so thut man gut, nochmals mit Flusssäure allein abzurauchen, um etwaige rückständige  $\text{SiO}_2$  noch zu entfernen.

Tabelle I.

Proben No.	a. Gesammt- gehalt an Eisen Proc. Fe	b. Si-Bestim- mung (abgekürzt) Proc. Si	c. Si-Bestim- mung (genau) mit Kali Proc. Si	Si-Bestimmung Rückstand roh als $\text{SiO}_2$ gerechnet Proc. Si	d. Rückstand mit $\text{Na KCO}_3$ gereinigt Proc. Si	Lösung mit Rückstand roh als $\text{SiO}_2$ betrachtet Proc. Si	e. Lösung mit Königswasser Rückstand m. HF, m. $\text{HFu. HNO}_3$ beh. Proc. Si (Sa.)
1.	0,13	0,50	0,51	0,63	0,58	0,60	0,59
2.	0,20	0,56	0,74	0,78	0,75	0,76	0,70
3.	0,15	0,25	0,41	0,62	0,56	0,56	0,47
4.	0,15	0,89	1,22	1,26	1,19	1,09	1,13
5.	7,16	1,30	1,63	1,73	1,66	1,66	1,69
6.	0,62	1,79	2,43	1,97	2,51	2,05	2,41

Tabelle II.

Proben No.	Oxydirtes Silicium (chem. gebunden) gefunden		Krystallisiertes Silicium gefunden		Eisengehalt des Rückstands	
	nach d. Proc. Si	nach e. Proc. Si	nach d. Proc. Si	nach e. Proc. Si	nach d. Proc. Fe	nach e. Proc. Fe
1.	0,57	0,52	0,01	0,07	0,08	0,11
2.	0,75	0,70	0,0	0,0	0,04	0,0
3.	0,56	0,42	0,0	0,05	0,10	0,16
4.	1,15	0,82	0,04	0,31	0,15	0,18
5.	1,41	1,48	0,25	0,21	0,32	0,12
6.	1,40	1,57	1,11	0,84	0,07	0,11

Bemerkungen:

Zu Spalte a) Eisenbestimmung nach Seite 361 d. Z.

- - b) die Probe wurde in verd. Salzsäure gelöst, der Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen gegläut, gewogen und als  $\text{SiO}_2$  berechnet (s. S. 362 d. Z.).
- - c) Lösung der Probe in conc. Kalilauge, u. s. w. (s. S. 361 d. Z.).
- - d) Lösung in Königswasser mit Schwefelsäure abgeraucht; der ausgewaschene Niederschlag gegläut und gewogen: das Gewicht, als  $\text{SiO}_2$  betrachtet, gab — auf Silicium umgerechnet — die vordere Zahl. Zur weiteren Reinigung wurde der Rückstand mit  $\text{Na KCO}_3$  geschmolzen und so die gesammte Si- und Fe-Menge gefunden; daraus durch indirekte Rechnung die in Tabelle II angegebenen Zahlen der einzelnen Si-Formen (s. S. 363 d. Z.).
- - e) Lösung wie bei d; der Rückstand wurde mit Flussäure abgeraucht, gegläut und gewogen, dann mit Flussäure-Salpetersäure ebenso verfahren. In Tabelle I ist die Summe der beiden Si-Formen, in Tabelle II dieselben einzeln angegeben. Der letzte Tiegelrückstand wurde in einigen Fällen durch Umschmelzen mit  $\text{Na KCO}_3$  und Lösen in Salzsäure gereinigt: das so erhaltene Eisenoxyd — in Tabelle II als Fe angegeben — wurde als übereinstimmend mit dem Gewicht des Tiegelrückstands gefunden.

von Schwefel, Phosphor und Titan enthält. Eine qualitative Untersuchung muss hierüber und über die ungefähren Mengenverhältnisse Aufschluss geben.

Die quantitative Untersuchung wird sich hauptsächlich auf den werthbestimmenden Factor, das Aluminium, richten. Es ist also jedenfalls eine Methode zu wählen, welche diesen Bestandtheil unmittelbar und rein ergibt und die erstlich mit einer Genauigkeit, welche im Verhältniss zu seinem Preis und seiner Wirkung steht, und sodann zweitens mit möglichster Zeitersparniss durchgeführt werden kann. Diese letztere Bedingung wird für den technischen Chemiker um so wichtiger, je mehr die Stahl- und Eisenwerke sich das benötigte Ferroaluminium kurz vor dem Gebrauch selbst aus Reinaluminium und Eisen herstellen.

Das erste Ziel einer jeden Methode ist die Trennung des Aluminiums von den übrigen Bestandtheilen, insbesondere von Eisen, eine schon vielfach bearbeitete Aufgabe. Bekannte Methoden sind:

A. Trennung aus gemeinschaftlicher Lösung:

- I. Zusammenfallen der Oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :
  - a) Bestimmung des Fe und daraus (indirect) Berechnung des Al,
  - b) Reduction der Oxyde mit Wasserstoff, Auflösung des Fe und Wägung des zurückgebliebenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
  - c) Trennung der Oxyde durch Schmelzen mit  $\text{Na KCO}_3$  oder Ätzkali,
- II. Abscheidung von Al, während Fe im Oxydzustand gelöst bleibt:
  - a) mit Natriumthiosulfat (vergl. Z. anal. 1889, 97),
  - b) mit Natriumacetat,
  - c) Baryumcarbonat,
  - d) mit Zinkoxyd,

- e) mit Natriumphosphat, Thomson (Chem. N. 54, 253); vergl. auch Carnot (Ber. deutsch. G. 14, 2296),
- f) mit Cyankalium, Natriumbicarbonat und Chlorammonium, Moore (Chem. N. 57, 125).

III. Abscheidung des Eisens ganz oder doch zum grössten Theil, während Aluminium in Lösung bleibt:

- a) aus weinsaurer Lösung mit Schwefelammon,
- b) mit Kalilauge,
- c) mit Trimethylamin oder andern Aminbasen (Vignon),
- d) mit Nitroso- $\beta$ -Naphthol,
- e) als Ferrooxalat (Anregung von Luckow, ausgeführt vom Verf.),
- f) durch Elektrolyse (Classen, Smith),

B. Trennung durch die Aufschliessung selbst:

durch Schmelzen mit  $\text{Na KCO}_3$  und Salpeter (Ziegler, d. Z. 1890, 268).

Bei der Prüfung dieser Methoden in Rücksicht auf die beiden oben entwickelten Grundsätze „Genauigkeit neben Raschheit“ ergab sich, dass keine den beiden Bedingungen zusammen so genügte, als es die Bedürfnisse der Fabrikation verlangten, sodass ein neuer Weg gesucht werden musste.

Das Ideal einer Methode wird nun wohl diejenige sein, welche erlaubt, das Eisen derart zu binden, dass es einem die Thonerde fällenden Reagens gegenüber unberührt bleibt. In solchen „maskirten“ Zustand lassen sich aber die Eisenoxydulsalze leicht bringen durch Behandlung mit Cyankalium, wodurch sie bekanntlich in Ferrocyanure übergeführt werden. Dieser Gedankengang liegt offenbar auch dem Moore'schen Verfahren (siehe oben) zu Grunde. Ja die Grundzüge des im Folgenden zu schildernden Verfahrens sind — wie ich etwas später zu meiner Befriedigung fand — schon von C. Mohr angegeben und zu lesen in Mohr-Classen: Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrilmethode. VI. Aufl. Dort steht auf S. 773 unter: Thonerdebestimmung in der Alaunerde: „Nach C. Mohr verwandelt man das Eisenchlorid in conc. Lösung durch Zusatz von Jodkalium und Kochen in Eisenchlorür und übersättigt mit Ätzkali und Cyankalilösung, wodurch das Eisen in Blutlaugensalz übergeht. Ammoniak (?) der Verf.) oder Salmiak fällt dann die Thonerde allein.“

Die Untersuchung des Ferroaluminiums macht sich nun folgenderweise<sup>4)</sup>:

<sup>4)</sup> Man zerkleinert die Legirung in einem dem sog. Diamantmörser nachgebildeten, etwa 30 mm weiten abgedrehten Mörser von gut gehärtetem Stahl zu gröslichem Pulver.

1. Bestimmung des Aluminiums. 5 g der Substanz werden in mit Uhrglas bedeckter Porzellanschale in verdünnter Schwefelsäure gelöst und auf einer Asbestschale erhitzt, bis Säuredämpfe entweichen, dann mit Wasser verdünnt. Will man Silicium bestimmen, so wird abfiltrirt, außerdem direct aufgefüllt zu 300 cc und in einen trockenen Kolben abfiltrirt. Von dieser Lösung werden 100 cc =  $\frac{5}{3}$  g mit Bisulfit oder mit blankem Eisendraht möglichst<sup>5)</sup> reducirt, mit Sodalösung (aus kryst. Soda) nahezu neutralisiert und dann in eine kochende Mischung von 50 cc reiner Ätzkalilauge (= 10 g Kali) und 40 cc (bei Reduction mit Eisendraht entsprechend mehr) reiner Cyankaliumlösung (= 8 g Cyankalium) eingegossen, wobei sich je nach der Reduction etwas mehr oder weniger Eisenoxyd und, falls Mangan anwesend, auch dieses abscheidet. Man füllt nun auf zu 500 cc, filtrirt und gibt 300 cc (= 1 g urspr. Substanz) in eine geräumige Porzellanschale, setzt allmählich eine conc. Lösung von Ammoniumnitrat (15 g) zu und kocht etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, bis die Alkalität fast verschwunden ist, worauf noch ein Tropfen Ammoniak zugesetzt wird. Man filtrirt auf dem Saugfilter (vorerst ohne zu saugen), wäscht gut aus, bis mit Eisenchlorid das Durchlaufende nicht mehr geblaut wird, trocknet durch Absaugen, glüht im Platinriegel, wägt und berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Kocht man den Niederschlag mit etwas Salpetersäure und Wasser, versetzt mit gerade genügender Menge Ammoniak und filtrirt, so darf das Durchlaufende keinen Glührückstand (von Alkalosalzen) hinterlassen, sonst müsste der so gereinigte Filterrückstand nochmals gechlüht und gewogen werden.

Sollte der Niederschlag statt rein weiss etwas grünlich (im feuchten Zustand röthlich) gefärbt sein, was geschehen könnte, wenn durch längeres Kochen in ammoniakalischer Lösung Ferrocyankalium zersetzt wird, so müsste man den feingepulverten und nach nochmaligem Glühen gewogenen Rückstand mit conc. Salzsäure im bedeckten Becherglas kochen, bis er gelöst ist oder weiss erscheint und diese Lösung (ohne zu filtriren) mit Zinnchlorür titriren, das Resultat als Eisenoxyd auf das gesamme Rückstandsgewicht berechnen und davon abziehen.

Der braune Niederschlag, den man in grösserer oder geringerer Menge beim Kochen mit Alkali und Cyankali erhält, enthält auch etwaiges vorhandenes Mangan, welches auf

<sup>5)</sup> Das sonst für Reductionen sehr zweckmässige Natriumphosphit wendet man hier besser nicht an, da unter gewissen Umständen mit der Thonerde geringe Mengen von Phosphorsäure gefällt werden können.

verschiedene Art in demselben bestimmt werden könnte: entweder durch Glühen und Wägen des gesammelten, ausgewaschenen Niederschlags und Titriren des Eisenoxyds, worauf als Differenz  $Mn_3O_4$  bleibt oder, indem man den ausgewaschenen, feuchten Niederschlag in Säure löst und nach Volhard direct titriert<sup>6)</sup>.

Zur Eisenbestimmung kann man die noch vorhandene, schwefelsaure Lösung benutzen, welche man mit Zink reducirt und mit Permanganat titriert. Nach diesem Verfahren lässt sich eine einzelne Untersuchung in etwa 5 Stunden ausführen; 10 bis 12 Proben erfordern etwa einen Tag. Dass auch die Genauigkeit des Verfahrens den technischen Anforderungen entspricht, mögen nachstehende, aus vielen, zum Theil beliebig herausgerissene Analysenresultate zeigen; auch vielfache vergleichende Analysen nach verschiedenen Methoden fielen meist zu Gunsten der Cyankaliummethode aus.

#### I. Vollständige Analysen von Ferroaluminium (a, b, c verschiedene Proben):

	a.	b.	c.
Fe	86,44	88,53	83,96
Al	12,40—12,49	8,02	13,12—13,12
C	0,55	1,44	0,65
Si	0,50	1,66	1,09
Mn	—	0,43	0,92
	99,94	100,08	99,74

#### II. Mehrfache Al-Bestimmungen nach derselben Methode (d, e, f, g, h, i, k verschiedene Proben):

- d) 14,66—14,95—14,96 Proc.
- e) 11,72—11,78—11,83—11,85 Proc.
- f) 11,40—11,57 Proc.
- g) 11,54—11,76
- h) 13,65—13,66
- i) 12,46—12,56
- k) 11,90—11,91—11,93 Proc.

#### III. Vergleichende Al-Bestimmungen nach verschiedenen Methoden.

A und B Proben von Ferroaluminium; C, D, E, F, G künstliche Gemische<sup>7)</sup>.

	Probe A	B	C	D	E	F	G
Theoret. Gehalt . . . .	—	—	5,74 Proc.	11,27	29,13	8,98	10,98 Proc.
mit $NH_3$ gefällt (Al aus der Differenz)	14,72 (Mn-haltig)	11,74 5,73 <sup>8)</sup>	—	—	—	—	—
mit Kali getrennt . . . .	—	11,12; 10,90	—	—	—	—	—
mit $Na_2S_2O_3$ . . . . .	—	—	6,07	10,66	—	—	—
mit Cyankalium . . . . .	14,30	11,91	5,77 5,80	11,17 29,10 (8,91 9,24)	—	—	11,11

<sup>6)</sup> Diese Art der Manganbestimmung verlangt noch genauere Prüfung. Bei grösserem Mangangehalt (über 3 Proc.) scheidet sich dasselbe langsamer aus; Einblasen von Luft beschleunigt die Ausfällung.

<sup>7)</sup> Die künstlichen Gemische waren so dargestellt, dass das Verhältniss der clementaren Bestandtheile Al und Fe, bez. noch Mn ungefähr ihrem Verhältniss im Ferroaluminium entsprach. Zu Probe C wurde krystallisirter Kalialaun verwandt und mit etwa der gleichen Menge Eisenvitriol vermischt, der Aluminiumgehalt aber auf den ange-

Die Titrirung des Aluminiums habe ich sowohl alkalimetrisch wie mit Phosphat- und Uranlösung versucht (s. auch S. 361 d. Z.)<sup>9)</sup>, ohne bis jetzt zu einem befriedigenden, sichereren Resultat gekommen zu sein. Für beide Wege habe ich die saure Lösung des Ferroaluminums nahezu mit Soda neutralisiert, dann durch Eingießen in reine Ätzalkalilauge das Eisen abgeschieden und die so erhaltene Aluminatlösung entweder direct verwandt oder nochmals schwach angeäuert.

Als Indicator für die Neutralisation (bei Anwendung der alkalimetrischen Methode) kann man Äthylorange verwenden und in derselben Lösung nach Zusatz von Phenolphthalein das an Thonerde gebundene Alkali austitrieren.

2. Bestimmung des Eisens. Entweder in besonderer schwefelsaurer Lösung (ohne die Säure abzurauchen) oder in der zur Aluminiumbestimmung (1.) benutzten Lösung durch Titriren mit Permanganat.

3. Bestimmung des Mangans. Entweder wie unter 1. angegeben oder besser in besonderer Lösung nach Volhard, Hampe u. A.

4. Bestimmung des Siliciums. Durch Abfiltriren und Glühen des in 1 erhaltenen Rückstands erhält man meist ein Gemenge von Si,  $SiO_2$  und  $Fe_2O_3$ . Dasselbe ist durch Umschmelzen mit  $NaKC_3O_4$  oder auch, wenn

wandten Alaun berechnet. Die übrigen Proben D bis G waren aus Reinaluminium (99,5 Proc. Al) und Eisenvitriol gemischt; E, F, G hatten noch einen Zusatz von Mangansulfat, etwa 3 Proc. Mangan auf die Summe (Al + Fe + Mn). Der Aluminiumgehalt ist bei den Proben D bis G ebenfalls auf die theoretische Summe (Al + Fe + Mn) bezogen.

<sup>8)</sup> Nur aus der reinen Alaunlösung bestimmt.

<sup>9)</sup> Auf S. 361 d. Z. Anm. 4, ist ein Druckfehler zu berichtigten. Die erzielbare Genauigkeit bei Reinaluminium ist nicht  $\pm 0,02$  Proc., sondern nur  $\pm 0,2$  Proc. Al. — In mehreren Fällen gelang es, diese Genauigkeit zu erreichen, in anderen Fällen blieben Differenzen bis zu 3 Proc. Al, ohne dass es gelang, den Grund hierfür aufzufinden. Fachgenossen, die in der Lage sind, mit mehr Zeit und Musse arbeiten zu können als dem technischen Chemiker zu Gebote stehen, würden sich durch Aufsuchen und Studium eines maassanalytischen Verfahrens ein dankenswerthes Verdienst erwerben.

noch feucht, durch Kochen mit Alkali zu reinigen.

5. Bestimmung des Kohlenstoffs. Durch Oxydation von 5 bis 10 g Substanz mit Chromsäure und Schwefelsäure und Wägung der gebildeten Kohlensäure.

6. Bestimmung des Schwefels. Durch Lösen der Substanz in Königswasser.

7. Bestimmung von Phosphor, Titan u. dgl. wie bei Roheisenanalysen.

{Schluss folgt.}

## Über einen im Thran vorkommenden, angeblich stickstoffhaltigen Körper.

Von

Dr. W. Fahrion.

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich unter dem Titel: „die Theorie des Sämischo-processes“ (S. 172 d. Z.) eine Arbeit, durch welche ich glaube den Nachweis erbracht zu haben, dass die Sämischo-gerbung nicht, wie Eitner bez. Simand (vgl. S. 185 d. Z.) angeben, auf einem complicirten, durch die Zusammenwirkung von Thran und Hautfaser bedingten Process, sondern im Wesentlichen auf einer Oxydation des Thrans beruht. Die ungesättigten Fettsäuren, von denen der Thran nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, die Physetölsäure  $C_{16}H_{30}O_2$ , sondern Ölsäure  $C_{16}H_{34}O_2$  und eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren mit noch niedrigerem Wasserstoffgehalt enthält, gehen hierbei in Oxsäuren über, welche in Petroläther unlöslich sind. Diese Oxsäuren bilden ihrerseits wieder den wichtigsten Bestandtheil des Dégras, kommen aber in geringen Mengen auch schon in den Thranen fertig gebildet vor. Die Oxyölsäure ist ein dickes, braunrothes Öl, welches sich in Äther löst, während die anderen, bez. die anderen ungesättigten Fettsäuren als Oxydationsproduct ein braunes Pulver liefern, das ausser in Petroläther auch in Äther unlöslich ist und auch bei  $110^\circ$  fest bleibt.

Daraufhin hat nun R. Jahoda (S. 325 d. Z.) seine Studien über den im Thran und Dégras vorkommenden, in Petroläther unlöslichen Körper mitgetheilt. Er fand diesen Körper stets stickstoffhaltig und ausserdem auch in Äther vollkommen unlöslich<sup>1)</sup>), woraus er folgerte, dass ich eine

ganz andere Substanz in Händen gehabt habe als er, bez. dass der von mir untersuchte Körper noch Fettsäuren enthalten habe.

Um zunächst die letztere Behauptung zu widerlegen, bemerke ich, dass ich die betreffende Substanz selbstverständlich immer bis zur vollständigen Erschöpfung mit Petroläther behandelt habe. Dennoch war immer ein Theil derselben in Äther löslich und zwar die oben beschriebene Oxyölsäure. Auf dem von Jahoda angegebenen Weg kann man allerdings zu einem in Äther ganz unlöslichen Product gelangen, indem nach Abscheidung der Fettsäuren die flüssige Oxyölsäure den letzteren beigemengt bleibt, während das specifisch schwerere feste Oxydationsproduct zu Boden sinkt. Hätte aber Jahoda die oben aufschwimmenden Fettsäuren mit Petroläther behandelt, so würde er wohl gefunden haben, dass sie sich nicht vollständig auflösen, sondern die Oxyölsäure als braunrothes Öl hinterlassen, denn dass der betreffende Thran keine Ölsäure enthält, ist kaum anzunehmen.

Was ferner den Stickstoffgehalt der Thrane anbelangt, so muss ich zugeben, dass mir die Arbeiten von Gautier und Mourguès (C. r. 107 S. 110, 254, 626, 743), welche im Leberthran verschiedene stickstoffhaltige Substanzen, hauptsächlich Amine nachgewiesen haben, bis jetzt unbekannt waren. Doch sind diese Bestandtheile, wie sich aus Nachstehendem ergeben dürfte, wohl nur zufällige, von der Bereitung des Thранs herrührende. Für den Sämischo-process sind sie zweifellos ohne jede Bedeutung.

Die Thatsache, dass Jahoda die feste Oxyölsäure aus einem Thran, der noch nicht zur Sämischo-gerbung gedient hatte, stickstoffhaltig erhielt, liesse sich auf den ersten Blick nicht anders erklären, als dass speciell der in Frage kommende Thran eine stickstoffhaltige, ungesättigte Fettsäure enthielte. Dieser Fall wäre nicht undenkbar, denn unter dem Namen Thranen fasst man eine Reihe von Fetten zusammen, welche je nach den Thieren, aus denen sie gewonnen werden, sehr grosse Unterschiede in ihrer Zusammensetzung zeigen. Trotzdem vermutete ich gleich, dass der Thunfischthran, aus welchem Jahoda 15 Proc. seiner stickstoffhaltigen Substanz darstellen konnte, nicht vollständig blank war, sondern von seiner Gewinnung her noch stickstoffhaltige Verunreinigungen enthielt. Diese Vermuthung bestätigte sich, nachdem es mir gelungen war, in den Besitz eines mehrere Jahre alten Thunfischthrans zu kommen. Derselbe stellte ein röthlich-braunes Öl von eigenthümlichem,

<sup>1)</sup> Jean, welcher den betreffenden Körper zuerst aus Dégras isolierte und „harzartige Substanz“ nannte (Mon. scientif. 15 S. 1889), gab an, dass er zwar in Petroläther unlöslich, in Äther aber löslich sei.