

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 Sämischprocesses“ (S. 172 d. Z.) eine Arbeit, durch welche ich glaube den Nachweis erbracht zu haben, dass die Sämischgerbung 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 Phytetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$, sondern Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren mit noch niedrigerem Wasserstoffgehalt enthält, gehen hierbei in Oxy Säuren über, welche in Petroläther unlöslich sind. Diese Oxy Säuren 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° 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 unlöslich¹⁾, 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 enthielt, ist kaum anzunehmen.

Was ferner den Stickstoffgehalt der Thrane anbelangt, so muss ich zugeben, dass mir die Arbeiten von Gautier und Mourgues (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 Thrans herrührende. Für den Sämischprocess sind sie zweifellos ohne jede Bedeutung.

Die Thatsache, dass Jahoda die feste Oxy Säure aus einem Thran, der noch nicht zur Sämischgerbung 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 Thrane 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 vermuthete 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,

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

nicht sehr intensivem Geruch dar und zeigte einen starken Bodensatz. Von dem klar abgegossenen Thran wurde eine Probe verseift und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Petroläther vollständig erschöpft. Es hinterblieben 2,26 Proc. Oxysäuren, welche vollständig stickstofffrei und von denen gegen 70 Proc. in Äther löslich waren. Dagegen liessen sich in dem Bodensatz schwarze Klumpen unterscheiden, welche, nachdem sie durch Petroläther von dem anhängenden Thran befreit worden waren, sich als stark stickstoffhaltig erwiesen. Sonst verhielten sich dieselben ganz ähnlich wie die Oxysäuren: unlöslich in Wasser und Petroläther, theilweise löslich in Äther, nahezu vollständig löslich in Alkohol, verseifbar. Mit Salpetersäure lieferten sie das charakteristische, beim Verdünnen mit Wasser in gelben Flocken ausfallende Nitroproduct. Demnach enthält der Thunfischthran von seiner Bereitung her stickstoffhaltige Substanzen, welche bei längerem Stehen ausfallen und hierbei einen Theil der Oxysäuren mit niederreißen.

Sehr wahrscheinlich stammen diese stickstoffhaltigen Verunreinigungen aus der Haut des Thunfisches und sind dieselben, wie sie bei der Sämischgerbung der Thran in grösserer oder geringerer Menge aus den hierbei zur Anwendung kommenden thierischen Häuten aufnimmt. Mit welcher Zähigkeit sie den aus Dégras direct dargestellten Oxysäuren anhaften, habe ich in meiner ersten Abhandlung selbst ausdrücklich hervorgehoben. Wenn einmal beide zusammen abgeschieden sind, so lassen sie sich überhaupt nicht mehr trennen. Um die Oxysäuren rein und frei von Stickstoff zu erhalten, muss zuerst der Dégras selbst gereinigt werden. Dies geschieht dadurch, dass man ihn im Scheidetrichter mit Äther und Wasser kräftig durchschüttelt und dann längere Zeit stehen lässt. Die stickstoffhaltigen Substanzen lösen sich wohl zum Theil in Wasser auf, zum grössten Theil sammeln sie sich jedoch in Gestalt gelber Flocken in der unteren Partie der ätherischen Schicht an. Wenn dann die letztere nach dem Ablassen des Wassers vorsichtig durch ein trockenes Filter gegossen wird, so erhält man nach dem Verdunsten des Äthers die eigentliche Fettsubstanz des Dégras, und die daraus abgeschiedenen Oxysäuren sind stets stickstofffrei.

Ganz analog verhält sich der ungereinigte Thunfischthran. Als nämlich die gesammte Menge des klaren Thrans von dem Bodensatz abgegossen wurde, war dies nicht möglich, ohne dass ein Theil des letzteren dem Thranbeigemischte wurde. Nach dem Schütteln

zeigte sich derselbe durch gelbe Flocken getrübt, welche sich nur ausserordentlich langsam zu Boden setzten. Die aus diesem trüben Thran ohne weiteres abgeschiedenen Oxysäuren waren stickstoffhaltig. Ein Theil des Thrans wurde erwärmt und filtrirt. Das Filtrat war vollständig klar, allein die daraus abgeschiedenen Oxysäuren enthielten immer noch Stickstoff. Zur quantitativen Bestimmung genügte das vorhandene Material nicht, doch war die Menge des Stickstoffs jedenfalls sehr unbedeutend, indem statt 2,26 Proc. 2,30 Proc. Oxysäuren gefunden wurden. Dagegen war die den Gesamtoxy-säuren durch Äther entzogene Oxyölsäure frei von Stickstoff, ein Beweis dafür, dass die stickstoffhaltigen Substanzen in Äther unlöslich sind. Die Oxysäuren wurden denn auch vollkommen stickstofffrei erhalten, nachdem der Thran mit Äther und Wasser in der oben beschriebenen Weise behandelt worden war.

Auch im Dégras scheinen sich übrigens die stickstoffhaltigen Körper mit der Zeit zu Boden zu setzen. Ein mir zu Gebot stehendes, mehrere Jahre altes Dégrasmuster hatte sich vollständig in zwei Schichten getrennt. Die untere enthielt neben dem Wasser einen Theil des Fetts und eine Menge gelber Flocken. Obenauf schwamm ein dunkles wasserfreies Öl. Ein Theil des letzteren wurde vorsichtig abgegossen und die daraus abgeschiedenen Oxysäuren erwiesen sich als frei von Stickstoff.

Was die Natur jener stickstoffhaltigen Körper betrifft, so lässt sich daraus, dass sie sich ganz analog verhalten wie die feste Oxysäure, der vorläufige Schluss ziehen, dass sie den Charakter einer Säure haben, in Wasser, Äther und Petroläther unlöslich, in Alkohol aber löslich sind. Jedenfalls sind sie aber als Verunreinigungen aufzufassen und wenn auch nicht alle Thrane in dieser Richtung untersucht sind, so dürfte doch die Behauptung, dass die Thrane im reinen Zustand wie alle übrigen thierischen und pflanzlichen Fette frei von Stickstoff sind, ziemlich berechtigt sein.

Auch die von Jahoda mitgetheilten Analysen sprechen schon dafür, dass die stickstoffhaltigen Substanzen den Oxysäuren in wechselnden Mengen beigemischt sind. In dem aus Thran abgeschiedenen Körper fand er 3,39, in dem aus Dégras abgeschiedenen nur 2,01 Proc., nachdem er den Körper mit verdünnter Chamäleonlösung behandelt hatte, dagegen 4,28 Proc. Stickstoff. Besonders die letztere Zahl ist auffallend, denn im Allgemeinen sollte man doch annehmen, dass bei der Einwirkung von Kali-

umpermanganat in Folge von Sauerstoffaufnahme der Stickstoffgehalt niedriger, auf keinen Fall aber höher wird, da eine tiefergehende Spaltung durch eine $\frac{1}{2}$ procentige Chamäleonlösung nicht sehr wahrscheinlich ist. Im reinen Zustand dürfte der Körper durch übermangansaures Kali gar nicht verändert werden, weil er eben schon ein Oxydationsproduct ist.

Was den Sämischprocess betrifft, so nimmt Jahoda an, dass die von ihm untersuchte stickstoffhaltige Substanz für denselben von gar keiner Bedeutung sei. Dagegen gibt er zu, dass die im Dégras enthaltene, in Petroläther unlösliche Substanz mit der im Thran vorkommenden identisch ist. Die grössere Menge derselben im Dégras erklärt er durch einfache Anreicherung in Folge des Sämischprocesses. Dass diese Ansicht wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, zeigt der folgende Versuch:

Aus dem ungereinigten Thunfischthran wurde ein Dégras hergestellt, indem Stücke von Sämischleder vollständig damit getränkt und dann mehrere Wochen bei etwas erhöhter Temperatur sich selbst überlassen wurden. Dann wurden sie mit Äther extrahirt und die ätherische Lösung in der oben beschriebenen Weise mit Wasser durchgeschüttelt. So wurde schliesslich ein wasserfreier Moëllon gewonnen, welcher ein dickliches gelbes Öl von nicht unangenehmem Geruch darstellte. Er enthielt 12,06 Proc. Oxyssäuren, welche vollständig stickstofffrei und von denen wie beim Thran gegen 70 Proc. in Äther löslich waren. Die Menge der Oxyssäuren ist demnach über 5 mal so gross als in dem Thran selbst. Um dies durch einfache Anreicherung zu erklären, müsste der grösste Theil der unoxydirten Fettsäuren des Thrans von dem Leder absorbirt sein und die Ausbeute an Moëllon könnte nur etwa $\frac{1}{5}$ des angewandten Thrans betragen. In Wirklichkeit sahen aber die Lederstücke nach dem Extrahiren genau so aus wie vorher und die Menge des erhaltenen Moëllons entsprach bei nicht vollständig quantitativem Arbeiten annähernd der Menge des angewandten Thrans.

Eine neue Stahlquelle in Bad Griesbach im Renchthal des badischen Schwarzwaldes.

Von

G. Rupp.

Bekanntlich sind die Rench- und Kniebäder des Schwarzwaldes reich an heilkräftigen Mineralquellen und es bestanden

bisher im Kurort Griesbach vier Quellen, welche schon seit langer Zeit zu Trink- und Badekuren benutzt werden. Dieselben gehören nach einer Analyse Bunsen's zu den nicht alkalischen, eisenhaltigen und kohlenensäurereichen Quellen mit vorwiegendem Glaubersalzgehalt.

Eine neue Quelle hat der Besitzer des Kurhotels zum Tannenhof in Griesbach, Herr Adolf Schneider, in dem zum Hôtel gehörigen Garten auf dem rechten Ufer der Rench durch längere Nachgrabungen aufgefunden. Bei den Bohrversuchen, welche im Sommer 1888 begonnen und zu denen der Besitzer durch das Auftreten verschiedener, äusserer Anzeichen von dem Vorhandensein eisenhaltigen Wassers veranlasst wurde, stiess man zunächst auf Schichten von braunen Ockerlagern und dann auf harten Granitfelsen, wo sich bei 1,5 m Tiefe die ersten kleinen Mengen von Sauerwasser zeigten. Die Grabungen wurden nun in weiterem Umfange betrieben, und in einer Tiefe von etwa 5,5 m trat aus dem Granitfelsen eine stark sprudelnde Quelle zu Tage, deren Wasser reichliche Mengen von Gasen führte. Es wurde zur Fassung der Quelle, welche den Namen „Melusine“ erhielt, geschritten und war dieselbe im Sommer 1889 hergestellt.

Auf den Wunsch des Herrn Schneider begab ich mich im August vorigen Jahres zur Untersuchung der Quelle nach Griesbach und nahm nach Feststellung der physikalischen Eigenschaften der Quelle die Bestimmung der gasförmigen Bestandtheile, sowie des Eisens derselben an Ort und Stelle vor.

Die chemische Untersuchung des Mineralwassers, welche ich im Wesentlichen nach den Methoden von Bunsen und von Fresenius ausgeführt habe, ergab folgende Resultate:

	Milligramme im Liter
Zweifach kohlen. Eisenoxydul . . .	55,12
- - Manganoxydul . . .	1,09
- - Magnesia . . .	250,37
- - Kalk . . .	946,10
- - Natron . . .	416,09
- - Kali . . .	34,82
Schwefelsaures Strontian . . .	4,01
Schwefelsaurer Kalk . . .	246,58
Chlornatrium . . .	25,87
Chlorlithium . . .	Spuren
Dreibas. phosphors. Kalk . . .	0,20
Thonerde . . .	3,00
Kieselsäure . . .	31,60
Freie Kohlensäure . . .	1930,31
Organische Substanzen . . .	Spuren
Summe	3948,16.

Specif. Gewicht des Wassers bei 15° = 1,0025;
Temperatur: 9° bei 16° Lufttemperatur.

Nach einem Gutachten des Prof. Thomas,
Director der medic. Poliklinik in Freiburg,