

trachten. Ebensowenig geben aber die Versuche der Herren G. Bodländer und O. Sackur<sup>2)</sup>, meine Resultate durch die verschiedene Leitfähigkeit und Löslichkeit der Chloride und Nitrate der angewendeten Metalloxyde zu erklären, ein befriedigendes Resultat, denn wenn auch diese Erklärungsversuche beim Blei- und Quecksilberoxyd (die ich im Folgenden nicht weiter berücksichtige) herangezogen werden können, da das Bleichlorid bekanntlich wesentlich schwerer löslich und das Quecksilberchlorid in Lösung ungleich weniger dissociirt ist als die betreffenden Nitrate, so versagen diese Erklärungen doch beim Kupferoxyd gänzlich, da dessen Chlorid und Nitrat nicht nur, wie B. Ley<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, gleich stark dissociirt sind, sondern auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen, und zwar sowohl die neutralen, wie die basischen Salze mit einander übereinstimmen.

G. Bodländer und O. Sackur haben dann weiterhin darauf hingewiesen, dass die verschiedene Reactionsfähigkeit der Chlorid- und Nitrationen (auf welche die Verschiedenheit meiner Resultate zurückgeführt werden muss, da die Kationen bei allen Parallelversuchen gleich sind) oder, wie Abegg und Bodländer<sup>4)</sup> es nennen, die verschiedene Elektroaffinität derselben bereits an einzelnen Beispielen bekannt sei und meine Versuche nicht nur durch diese, besonders auch in der verschiedenen Neigung zur Complexbildung zum Ausdruck kommende Elektroaffinität zu erklären seien, sondern auch nichts Auffälliges boten. Dem gegenüber muss ich aber darauf hinweisen, dass es sich bei den früher beobachteten Beispielen ausschliesslich um solche handelte, welche durch die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Producte ausreichend erklärt werden können<sup>5)</sup>.

Dass eine derartige Erklärung, soweit Löslichkeit und Leitfähigkeit in Frage kommen, bei meinen Versuchen mit Kupferoxyd versagt, wurde bereits erwähnt; aber auch die (von Abegg und Bodländer als Maass ihrer Elektroaffinität benutzte) verschiedene Haftintensität der Chlorid- und Nitrat-

ionen giebt für meine Resultate keine Erklärung, denn dieselbe könnte allenfalls die verschiedene Wirkung der Chlorid- und Nitrationen bei Gegenwart von Kupferionen, nicht aber erklären, weshalb diese Unterschiede bei Gegenwart von Wasserstoff- und Zinkionen verschwinden, bei deren Verbindungen mit Chlorid, bez. Nitrationen physikalische Verschiedenheiten ebenso wenig ausgeprägt sind, wie bei den Verbindungen des Kupfers.

Eine ausreichende Erklärung dieser Verhältnisse steht daher zur Zeit noch aus und wird sich vermuthlich nur an der Hand eines ausgedehnten Thatsachenmaterials erbringen lassen. So viel steht aber jedenfalls fest, dass die augenscheinlich sehr verschiedene chemische Energie der Chlorid- und Nitrationen durch verschiedene Kationen in ganz verschiedener Weise beeinflusst wird, insofern als Zink- und Wasserstoffionen dieselbe entweder so fest zu binden oder so zu verändern vermögen, dass ihre Verschiedenheit nicht mehr hervortritt, während Kupferionen dazu entweder gar nicht oder nur in beschränktem Maasse befähigt sind. — Mit der Stellung der Elemente in der elektrischen Spannungsreihe scheinen diese Verhältnisse nicht zusammenzuhängen, da hierdurch wohl die Verschiedenheit der Wirkung der Kupfer- und Zinkionen, nicht aber die dem Zink analoge Wirkung der Wasserstoffionen erklärt werden könnte, da der Wasserstoff in der Spannungsreihe dem Kupfer erheblich näher steht als dem Zink.

### Über das „Degrasin“.

Von Dr. W. Fahrion.

Gegenüber Jean<sup>1)</sup>, Eitner<sup>2)</sup> und Simand<sup>3)</sup>, welche im Degras einen specifischen, stickstoffhaltigen Körper annehmen, habe ich schon vor Jahren<sup>4)</sup> gezeigt, dass dieser Körper im reinen Zustand stickstofffrei und nichts Anderes ist als das Autoxydationsproduct einer ungesättigten Thranfettsäure. Anstatt „harzartige Substanz“, „gerbende Substanz“, „Degrasbildner“ schlug ich daher einfach die Bezeichnung „Oxysäuren“ (nach Lewkowitsch<sup>5)</sup> „oxydirte Fettsäuren“) vor. Seither hat sich nun Jean, welchem das Verdienst gebührt, zuerst auf den fraglichen Körper aufmerksam gemacht zu haben,

<sup>1)</sup> Berichte 35, 94, 99, 1255.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 30, 245.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 20, 453.

<sup>4)</sup> Ich bin selbst in der Lage, ein vielleicht nicht uninteressantes Beispiel dieser Art anzuführen. Bringt man nämlich in eine ammoniakalische Silberchloridlösung metallisches Magnesium oder Aluminium, so tritt glatte Reduction zu metallischem Silber ein; dieselbe bleibt aus, wenn man ammoniakalische Silbernitratlösung in gleicher Weise behandelt, setzt aber auch in diesem Fall ein, sobald man der Lösung Chlorionen (Salmiak- oder Kochsalzlösung) hinzufügt.

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 15, 889.

<sup>2)</sup> Der Gerber 1890, N. 375.

<sup>3)</sup> D. Z. 1891, 185.

<sup>4)</sup> D. Z. 1891, 172, 634.

<sup>5)</sup> Chem. Rev. 1898, 212.

nochmals über denselben geäußert.<sup>6)</sup> Er giebt nunmehr zu, dass der Degras Oxyfettsäuren enthalten könne, neben diesen enthalte er aber eine für den Sämischesprocess charakteristische, stickstoffhaltige Substanz, welche er anstatt „matière résinoïde“ jetzt „déragène“ nennt. Beide Substanzen sollen sich dadurch trennen lassen, dass die Oxyfettsäuren aussalzbar sind, das „déragène“ nicht. Dagegen sind beide in Petroläther unlöslich, so dass der Simand'sche „Degrasbildner“ als ein Gemisch von „déragène“ und von Oxyfettsäuren anzusehen wäre.

Bögh<sup>6)</sup> übersetzt „déragène“ mit „Degrasin“ und hat verschiedene Degrassorten nach der von Jean angegebenen Methode untersucht. Die erhaltenen Resultate brachten ihn auf die Vermuthung, dass bei echtem Degras das Verhältniss Degrasin: Oxyfettsäuren zwischen 3:1 und 5:1 liege, während Kunstproducte unverhältnissmässig mehr Oxyfettsäuren enthalten.

Nachstehend soll nun gezeigt werden, dass die von Jean und Bögh geäußerten Ansichten vollkommen unhaltbar sind.

In einen Thran wurde bei Wasserbadtemperatur etwa 12 Stunden lang Luft eingeleitet, wobei eine wesentliche Verdickung und eine dunklere Färbung eintrat, so dass sich der oxydirte Thran als ein ziemlich consistentes dunkelrothes Öl präsentirte. Wegen der Untersuchung, zu welchen ca. 2 g verwendet wurden, kann auf eine frühere Mittheilung<sup>7)</sup> verwiesen werden. Bekanntlich sind die oxydirten Fettsäuren in Wasser nicht unlöslich, sodass bei hoch oxydirten Ölen die Hehnerzahl zu niedrig ausfällt. Zur Bestimmung des in der salzsauren Lösung steckenden Antheils (Oxysäuren II) verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Die obige Lösung wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung in einen kleinen Scheidetrichter gespült, nach dem Erkalten mit Äther und Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt und bis zur völligen Klärung der wässerigen Schicht, aus welcher unter Umständen Kochsalz auskrystallisirt, stehen gelassen. Alsdann wird die wässerige Lösung abgezogen, die Ätherlösung in eine Platinschale gebracht, der im Scheidetrichter zurückgebliebene geringe Antheil der Oxysäuren in warmem Alkohol gelöst, die alkoholische zusammen mit der ätherischen Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der

Rückstand bis zum constanten Gewicht weiter erwärmt, verascht und zurückgewogen.

Die Analyse des oxydirten Thrans ergab

Fettsäuren <sup>8)</sup>	81,75 Proc.
Oxysäuren I	11,79 -
II	1,29 -

Hehnerzahl 94,83

Nunmehr wurden wiederum ca. 2 g des oxydirten Thrans verseift, die Seife nach vollständiger Verjagung des Alkohols in ungefähr 70 ccm Wasser gelöst, dieser Lösung 2 g Kochsalz in concentrirter wässriger Lösung zugefügt und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde die ausgeschiedene Seife (A) abfiltrirt und auf dem Filter mit zehnprocentiger Kochsalzlösung ausgewaschen. Das Waschwasser brachte im Filtrat eine Trübung hervor, weshalb dem letzteren noch weitere 4 g Kochsalz zugesetzt wurden. Am nächsten Morgen wurde die ausgeschiedene Seife (B) wieder abfiltrirt und mit zehnprocentiger Kochsalzlösung ausgewaschen. Das Filtrat blieb diesmal vollkommen klar. Es wurde, wie auch die Seifen, für sich analysirt.

Ausgesalzene Seife A:	Fettsäuren	51,54 Proc.
	Oxysäuren	2,92 -
- B:	Fettsäuren	25,44 -
	Oxysäuren	2,97 -
Nicht ausgesalzen:	Fettsäuren	2,87 -
	Oxysäuren I	7,20 -
	II	1,71 -

Hehnerzahl 94,65

Zur Controle wurde ein weiterer Versuch ausgeführt, bei welchem die Seifenlösung direct mit 6 g Kochsalz versetzt wurde. Derselbe ergab:

Ausgesalzene Seife:	Fettsäuren	76,30 Proc.
	Oxysäuren	3,11 -
Nicht ausgesalzen:	Fettsäuren	4,86 -
	Oxysäuren I	8,82 -
	II	1,92 -

Hehnerzahl 94,51

Die Summe der oxydirten Fettsäuren er giebt anstatt der ursprünglichen 13,08 Proc. beim ersten Versuch 14,80, beim zweiten 13,85 Proc., ein Beweis dafür, dass durch das Aussalzen noch eine nachträgliche weitere Oxydation eintritt. Wenn trotzdem die Hehnerzahl bei beiden Versuchen niedriger gefunden wurde, so liegt dies daran, dass bei der Analyse der ausgesalzenen Seifen auf die geringe Menge der gelösten Oxysäuren keine Rücksicht genommen wurde. Ausserdem sind bei derartigen Analysen Verluste nie ganz zu vermeiden.

<sup>6)</sup> Wissenschaftl.-techn. Beil. des Ledermarkt 1900, 37.

<sup>7)</sup> D. Z. 1898, 781.

<sup>8)</sup> Einschliesslich der geringen Menge an Unverseifbarem.

Aus den gefundenen Zahlen geht nun mit Sicherheit Folgendes hervor:

1. Die oxydirten Fettsäuren sind nicht, wie Jean annimmt, vollkommen aussalzbar, sondern nur zu einem geringen Theil.

2. Auch ein Theil der unoxydirten Fettsäuren, oder zum Mindesten petrolätherlösliche Derivate derselben, bleiben beim Aussalzen in Lösung. Was Jean als „Degrasin“ bestimmt, ist also theilweise in Petroläther löslich.

3. Das Verhältniss der aussalzbaren zu den nicht aussalzbaren Oxy-säuren ist je nach den Umständen verschieden. Durchaus verkehrt wäre es, aus diesem Verhältniss einen Schluss auf die Gewinnungsweise des Degras ziehen zu wollen.

Was den Stickstoffgehalt des „Degrasins“ betrifft, so waren die aus dem obigen oxydirten Thran abgeschiedenen Oxy-säuren, wie dies in der Natur der Sache liegt, vollkommen stickstofffrei. Wenn Bögh in dem aus Weissgerberdegras abgeschiedenen „Degrasin“ Stickstoff fand, so ist dies, wie ich zum Theil schon früher<sup>9)</sup> ausgeführt habe, folgendermaassen zu erklären. Der Weissgerberdegras enthält von seiner Darstellung her Hautfasern, Leim und andere stickstoffhaltige Substanzen. Durch die Einwirkung alkoholischer Natronlauge, wie sie bei der Verseifung stattfindet, gehen diese Substanzen sämtlich in wasserlösliches Glutinspeptonnatrium, beim nachherigen Ansäuern in salzsaures Glutinspepton über. Auch letzteres ist in Wasser löslich, es haftet aber den ausgeschiedenen Oxy-säuren hartnäckig an, daher der geringe Stickstoffgehalt. Um dieselben frei von Stickstoff zu erhalten, ist es nöthig, den Weissgerberdegras vor der Verseifung einer Reinigung mit Äther oder Petroläther zu unterwerfen, in welchen die stickstoffhaltigen Verunreinigungen unlöslich sind.

Durch Vorstehendes soll keineswegs behauptet werden, dass mit einem künstlich oxydirten Thran dasselbe zu erreichen sei, wie mit einem auf dem Wege des Sämisch-processes erzeugten Degras. Im Gegentheil, der letztere hat entschieden Vorzüge, welche aber auf einem anderen Gebiet liegen.

<sup>9)</sup> Chem.-Zeitg. 1895, 1002.

## Vereinfachtes Verfahren zur schnellen Bestimmung des Kalis im Kainit und dem 40-proc. Düngesalz.

Von Max Passon.

Die Thatsache, dass Lösungen von Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorbaryum mit Platinchloridlösung und überschüssigem Alkohol versetzt, keine Niederschläge der betreffenden Platindoppelsalze geben, eine Lösung von Chlorkalium dagegen mit Platinchlorid und überschüssigem Alkohol sofort eine Fällung von Kaliumplatinchlorid ergibt, brachte mich auf die Idee, auf Grund dieses Unterschiedes, nach einer bequemen Methode zur Bestimmung des Kalis in den üblichen Düngesalzen zu suchen.

Es wurde zunächst in der Weise gearbeitet, dass die Salze in etwa 300 ccm salzsauren Wassers gelöst wurden, und zwar 10 g in  $\frac{1}{2}$  l-Kolben. Im Kochen wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum im Überschuss gefällt, um alle Basen in Chloride überzuführen. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol von 96 Proc. bis zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt; dabei erwärmte sich der Inhalt des Kolbens, zu gleicher Zeit trat Contraction der Flüssigkeitsmenge ein. Der Kolben wurde nochmals auf Zimmertemperatur abgekühlt, dann vollends genau bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, und der Inhalt durch ein Faltenfilter filtrirt. Von dem Filtrat wurden 25 ccm = 0,5 g der ursprünglichen Substanz mit 5 resp. 15 ccm Platinchloridlösung und 125 ccm Alkohol von 96 Proc. versetzt, fünf Minuten im Rührapparat, wie er für Phosphorsäurebestimmungen üblich ist, gerührt und dann durch einen Gooch-Porzellantiegel der Niederschlag abfiltrirt. Es wurde mit 80-proc. Alkohol nachgewaschen und mit Äther abgedeckt. Darauf wurde der Tiegel 2 Stunden bei 100° im Trockenschrank getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Der Niederschlag wurde darauf in heissem Wasser gelöst und der Tiegel gleichfalls mit 80-proc. Alkohol nachgewaschen, mit Äther abgedeckt und abermals getrocknet, und nach dem Erkalten im Exsiccator zurückgewogen. Diese Differenz ergab das Gewicht des Kaliumplatinchlorids.

Zum Vergleich wurde herangezogen die vielfach übliche Methode, die darin besteht, dass man aus der Salzlösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällt und nach Versetzen mit Ammoniak die Erdmetalle mit Ammoncarbonat fällt, hierauf auffüllt, filtrirt, einen aliquoten Theil der Lösung in einer Platinschale zur Trockne dampft, darauf die Ammonsalze verjagt, den Inhalt der Platinschale in heissem Wasser löst, die Lösung