

nachdem er schon früher gemeinsam mit B o d - l ä n d e r in der Elektroaffinität, d. h. der Affinität der Atome oder Atomgruppen zur elektrischen Ladung im Ionenzustand ein Klassifizierungsmittel für sie erkannt hatte<sup>101)</sup>). Anknüpfend an die Tatsache, daß die Valenz eines Atoms abhängig ist von der Natur des zu bindenden Stoffes und unter Berücksichtigung der Erscheinung, daß bei den meisten Elementen die Summe der Valenzzahlen gegenüber Sauerstoff und gegenüber Wasserstoff 8 beträgt, schuf er durch Verallgemeinerung eine neue Grundlage für valenzchemische Betrachtungen. Er schrieb unter Anlehnung an die Gruppen des periodischen Systems jedem Element eine maximale Wertigkeit 8 zu, die sich z. T. in positiver, z. T. auch in negativer Valenzbetätigung äußern kann. Die kleinere Zahl, deren Vorzeichen den elektrochemischen Hauptcharakter des betreffenden Elementes angibt, repräsentiert die sogen. Normalvalenzen; die Ergänzung zur Maximalzahl 8 stellt die Kontravalenzzahl dar. Sämtliche Elemente sind damit einem Valenzschema der folgenden Art untergeordnet:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Gruppe des period. Systems
+ 1	+ 2	+ 3	+ 4	- 3	- 2	- 1	Normalvalenzen
- 7	- 6	- 5	- 4	+ 5	+ 6	+ 7	Kontravalenzen

womit ihre Valenzverhältnisse von vornherein leichter Übersichtlichkeit zugänglich sind.

Es ist natürlich nicht sehr schwierig, mit Hilfe solcher hoher Valenzzahlen die Molekularverbindungen zu deuten. Andererseits aber sind doch auch Bedenken vorhanden, die schon bei relativ einfachen Verbindungen die Gültigkeit des Schemas in Frage stellen. Besonders das Chlorammonium ist ein solcher Körper, und A r r h e n i u s hat sich deshalb zu einer Theorie über die Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Ammoniak veranlaßt gesehen, die er übrigens nicht nur den A b e g g schen, sondern auch den W e r n e r schen Ansichten gegenüber stellt<sup>102)</sup>. Sie gipfelt in der Annahme von Elektronenpaaren mit entgegengesetzten Ladungen und schreibt demzufolge dem Ammoniak noch eine positive und eine negative Valenz zu, vermöge deren Vorhandensein dieses ein Molekül einer aus entgegengesetzt geladenen Stoffen bestehenden Verbindung wie Chlorwasserstoff addieren könnte. Diese auf der Betätigung elektrischer Doppelbindungen beruhende Auffassung ist nicht neu, denn bereits S p i e g e l<sup>103)</sup> hat gelegentlich der Diskussion der Oxoniumverbindungen eine ähnliche Annahme vorgeschlagen.

Trotz solcher Einwände kann man sich aber der Einsicht nicht verschließen, daß in den A b e g g - schen Deduktionen der Grundgedanke sicherlich berechtigt ist. Auch steht zu hoffen, daß vielleicht aus einer Verschmelzung dieser Theorie mit der von W e r n e r eine Vertiefung des in seiner Fruchtbarkeit schon heute unbestrittenen Begriffs der Koordinationszahl dadurch herbeigeführt wird, daß letztere ihren fast noch rein empirischen Charakter

verliert und theoretisch sicher fundiert wird. Der damit für die Erkenntnis des Wesens und der Wirkung der Valenz erzielte Gewinn würde ein außerordentlicher sein.

## Die Schellackanalyse.

Von Dr. H. ENDEMANN.

(Eingeg. d. 30.7. 1907.)

Gegenwärtig wird Schellack hierzulande nach der L a n g m u i r schen Methode (J. Soc. Chem. Ind. 1905) bestimmt. Dies ist eine Methode der Bestimmung der Jodzahl mittels W i j s scher Lösung innerhalb einer Stunde.

Reiner Schellack hat nach ihm eine Jodzahl = 18. Die Jodzahlen des Harzes schwanken zwischen 176 und 262,5. Das Resultat eines verfälschten Schellacks wird aus der Jodzahl berechnet nach der Formel:

$$Y = \frac{100(a-m)}{n-m},$$

worin Y die Prozente Harz bedeutet, m die Jodzahl des Schellacks, n die Jodzahl des Harzes und a die Jodzahl der untersuchten Mischung. Es ist selbstverständlich, daß, wenn n verschiedene Werte repräsentiert, die Berechnung verschiedene Mengen Harz ergibt. L a n g m u i r vereinfacht dieses durch die Annahme der Jodzahl 228 für Harz. Z. B. für eine Jodzahl = 71,62 berechnet er, daß der betreffende Schellack 25,5% Harz enthält. Aber in Rücksicht auf die varierende Jodzahl des Harzes können wir die folgenden Mengen Harz berechnen 22—34%.

In der Ausführung der Analyse oder quantitativen Methode, welche seit 6 Jahren von mir gebraucht wird, verfahre ich wie folgt: Die zu untersuchende Probe wird auf das feinst verrieben. 2 g davon werden in einer offenen Porzellanschale mit etwa 10 g gereinigtem Sand in einer Schale gemischt, dann werden etwa 4 ccm Alkohol zugesetzt und nach einiger Zeit 20 ccm konz. Salzsäure eingerührt. Die Schale kommt dann auf ein Wasserbad, und der Inhalt wird zur Trockne verdampft. Der Zusatz von Alkohol und Salzsäure wird dann wiederholt und nochmals zur Trockne verdampft. Schließlich kommt die Schale für zwei Stunden in ein Luftbad, das bei etwa 100—105° gehalten wird. Der Inhalt der Schale wird nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm Alkohol angefeuchtet und über Nacht beiseite gestellt. Die Lösung wird dann durch ein Filter in eine gewogene Flasche abdekandiert, der Inhalt gut mit dem Sand verrieben und dann sukzessive mit Mengen von 20 ccm Alkohol gewaschen, zuletzt auf dem Filter, bis das durchgelaufene etwa 150 ccm mißt oder mehr.

Der unlösliche Teil besteht aus Wachs (Myriacylalkohol) und den kondensierten Oxysäuren, die jedoch immer chlorhaltig und nicht zur Wägung geeignet sind. Aus dem gelösten Teil wird der Alkohol abdestilliert und die Flasche weiter im Luftbad für etwa zwei Stunden bei 100—102° getrocknet. Wir erhalten hierbei alle Säuren, die nicht zu den Oxysäuren gehören.

Im besten Schellack des Handels (Marke D. C.)

<sup>101)</sup> Z. anorg. Chem. 20, 471 (1899).

<sup>102)</sup> Theorien der Chemie, Leipzig, S. 71.

<sup>103)</sup> Z. anorg. Chem. 29, 365 (1902).

finden wir etwa 87% dieser Oxsäuren, 5% Schellackwachs und 8% lösliche Fette und Harze neben unorganischen Salzen.

Ein Mehr über 8% zeigt Minderwertigkeit resp. Verfälschung an. Die Methode ist zu wiederholten Malen mit Mischungen von Schellack und Harz in gewissen Verhältnissen geprüft worden und hat sich als zuverlässig gezeigt. Die Berechnung der Analyse wird nach beifolgender Formel vorgenommen. Alkohollöslich ist = y:

$$\begin{array}{ll} \text{Standard} & \text{Probe} \\ 92:8 & = 100 - y : x \end{array}$$

y = x Harze über 8.

z. B. gefunden = 18 Alkohollösliches; 92 : 8 = 82 : x = 7,1.

$$18 - 7,1 = 10,9\% \text{ zuviel Harz.}$$

Diese 8% betragende Masse enthält natürlich immer etwas Wachs, doch wird die Analyse dadurch nicht wesentlich beinträchtigt, da Myricylalkohol nur wenig löslich in kaltem Alkohol ist.

Wenn der Rückstand einigermaßen bedeutend ist, so kann das Harz darin nach Twitchells Methode der Esterifikation bestimmt werden.

Qualitativ bestimme ich das Harz durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Aufstreuen von Zucker. Eine intensiv blaurote Farbe, die später in Blau und dann in Schwarz übergeht, zeigt die Gelegenheit von Harz an, von dem noch 2% im Schellack leicht sichtbar sind. Sollte die Menge des Alkoholauszugs 8 überschreiten, und trotzdem kein Fichtenharz nachweisbar sein, so zeigt dies an, daß der Schellack minderwertig ist, entweder durch Zusatz eines anderen Harzes oder durch die Fabrikation, wobei mehr Unreinigkeiten, wie z. B. durch wiederholtes und stärkeres Pressen, in den Schellack übergehen.

Auch hat der Schellack mehr Unreinigkeiten, wenn das Insekt auf anderen Pflanzen gezogen wurde.

Solche Untersuchungen können natürlich nur am Orte der Fabrikation gemacht werden. Nach meiner Erfahrung beträgt der Unterschied nicht mehr als 4%.

Ich schließe nun noch einige weitere Beobachtungen an.

Schellack ist löslich in einer Lösung von kohlensaurem Natrium und daraus ist die Folgerung gezogen worden, daß derselbe eine freie Säure sei.

Wenn dem so sei, so müßte derselbe aus kohlensaurem Natrium so viel Kohlensäure austreiben, als den nach anderweitigen Untersuchungen vorhandenen Säuren entsprechen würde. Dem ist jedoch nicht so. 2,5146 Schellack mit 1,0083 kohlensaurem Natrium und Wasser gekocht, lieferte nicht 0,181 CO<sub>2</sub>, sondern nur 0,074. Gestützt auf diese Tatsache, glaube ich annehmen zu müssen, daß der Schellack ein Säureanhydrid oder ein Laktid ist. Daß derselbe löslich in kohlensaurem Natrium ist, ist also wesentlich den alkoholischen OH-Gruppen zu verdanken und nicht den Carboxylgruppen, abgesehen von den freien oder leicht hydrolysierten Anhydriden.

Aus hydrolysiertem, sogen. flüssigem Schellack erhielt ich

4,5% Myricylalkohol,

8,0% Säuren usw., die sich nicht durch Salzsäure kondensieren lassen,

27,0% einer krystallisierbaren und wasserlöslichen Säure und  
65,0% einer öligen und wenig in Wasser löslichen Säure.

Die krystallisierbare und wasserlösliche Säure ergab bei der Elementaranalyse Zahlen, die der Aleuretinsäure entsprechen, welche 63,4% C und 10,6% H erheischt, aber bei Titration ergab sich ein Äquivalent von 304, wenn unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet wurde, oder etwas weniger (301), wenn im Luftbad getrocknet wurde, wobei wohl etwas Anhydrid gebildet wird.

Oxydation mittels Permanganat gab eine nahezu unlösliche Säure von der Zusammensetzung der Azelainsäure mit dem Schmelzpunkt 90,3°.

Bezugnehmend auf die Äquivalentbestimmung dieser krystallisierbaren Säure bin ich geneigt, dieselbe als eine Trioxypalmitinsäure anzusprechen. Bei der Elementaranalyse erhielt ich die folgenden Zahlen:

berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub>	
C 63,15	63,096
H 10,53	10,614

Die flüssigen Säuren, unter der Luftpumpe während etwa drei Wochen getrocknet, ergaben:

C 64,94	
H 9,72.	

Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff ist hier kleiner, und da die erstgenannte Säure wohl ein Glied der Fettreihe repräsentiert, so wird die letztere wohl der Ölsäurerreihe angehören. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen. In Betreff der flüssigen Säure glaube ich, daß dieselbe noch eine Mischung ist. Die gesamten Säuren des flüssigen Schellacks, mittels Salzsäure und dann mit kochendem Wasser dehydrolysiert, mit Alkohol und Äther gewaschen, gaben einen unlöslichen Rückstand, der bei der Elementaranalyse ergab:

C 67,87	
H 9,16,	

was deutlich die dehydrolysirende Eigenschaft der Salzsäure illustriert.

Diese Experimente und Analysen wurden lediglich gemacht, um über die Vorgänge bei der Analyse einige Aufklärung zu erhalten.

Jedermann, der es sich zur Aufgabe machen sollte, meine Resultate nachzuprüfen, ist willkommen, doch möchte ich darauf aufmerksam machen, daß nur rohen Schellack und nicht gebleichter hierzu brauchbar ist, da derselbe immer Chlor, von der Bleichflüssigkeit herrührend, enthält; nach einer Analyse 1,26%.

Gebleichter Schellack, der teilweise unlöslich ist und durch unvollständiges Auswaschen der zum Fällen gebrauchten Salzsäure erhalten wurde, sollte in etwas anderer Weise geprüft werden.

Der Rückstand von solchem Schellack bei der Alkoholbehandlung wird größer sein, als von einem frisch gefällten Schellack zu erwarten steht.

Zum Schlusse will ich darauf aufmerksam machen, daß Fichtenharz nicht das einzige ist und sein kann, welches zum Verfälschen des Schellacks brauchbar ist, sondern daß andere alkohollöslichen Harze zu demselben Zwecke dienen können. Der

Kaufmann sollte nicht nur den durch Schätzung ermittelten Gehalt an Fichtenharz kennen, sondern auch die Menge aller fremden Harze, die nicht reine polymerisierte Oxysäuren sind, und aller anderen

Fremdstoffe, sowie ihre Menge größer ist als im reinen Schellack (8%).

Neu-York, Juni 1907.

## Referate.

### I. 4. Agrikultur-Chemie.

**J. Stoklasa und A. Ernest. Über den Ursprung, die Menge und die Bedeutung des Kohlendioxyds im Boden.** (Böhm. Z. f. Zuckerind. 31, 291—307. Februar 1907. Prag.)

Die Verff. haben festgestellt, daß die Quellen der Kohlensäurebildung 1. im Atmungsprozesse der in der Ackerkrume vorhandenen Mikroorganismen (Bakterien, Schimmelpilze, Algen), 2. in der Atmung des Wurzelsystems der verschiedenen Kulturpflanzen zu suchen sind. Von den in 1 ha Ackerboden von einer Schichthöhe von 40 cm vorhandenen Organismen werden pro Tag 75 kg Kohlendioxyd ausgeschieden, von 1 ha mit Sommerweizen bestandenem Boden (2 Mill. Exemplare gerechnet) pro Tag 60 kg. Diese Mengen Kohlendioxyd bewirken die Verwitterung der Silicate, und es bilden sich wasserhaltige Silicate des Kaliums, Natriums, Calciums und Magnesiums, endlich verursachen sie die Umwandlung der im Wasser unlöslichen Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Aluminiums in die lösliche Form. Diese Wirkung wurde früher den organischen Säuren zugeschrieben, deren Sitz man in die Wurzeln verlegt hat. — Die Arbeiten der Verff. werden fortgesetzt. pr.

**J. F. Breazeale. Die Beziehung zwischen Natrium und Kalium in Boden- und Lösungskulturen.** (J. Am. Chem. Soc. 28, 1013—25. 1906.)

Verf. erwähnt zunächst, daß die gewöhnlichen analytischen Methoden nicht ohne weiteres geeignet sind, geringe Änderungen in der Zusammensetzung der Boden- oder der Nährösung aufzufinden, ebenso wie sie zur Bestimmung der von den Pflänzchen aufgenommenen kleinen Salzmengen nicht ausreichen. Er empfiehlt für solche Zwecke die vom „Bodenbureau“ ausgearbeiteten Methoden, welche auch bei vorliegender Arbeit Anwendung gefunden haben. („Colorimetric, Turbidity and Titration Methods used in Soil Investigation“, Bull. 31, Bureau of Soils. U. S. Dept. of Agric., 1906.) Gegenstand der Untersuchungen war es, sowohl die empfindlichen analytischen Methoden, als ferner auch die üblichen Topf- und Wasserkulturmethoden des Bodenbureaus auf eine Arbeit über den Ersatz von Kalium durch Natrium, welche an der Rhode Island Station ausgeführt wird, anzuwenden.

Als Versuchspflanze diente Weizen. Sobald die Keimlinge etwa eine Länge von 5 cm erreicht hatten, wurden sie in Nährösungen eingesetzt. Letztere wurden sehr verdünnt gewählt, in sechsfacher Kombination folgender Salze: Calcium- oder Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, saures phosphorsaures Natrium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) oder saures phosphorsaures Ammonium, Kaliumsulfat, Kali-, Natron- oder Kalksalpeter und Eisenchlorid. Es wurde dafür gesorgt, daß diese Lösungen den gleichen Gesamtgehalt an Salzen aufwiesen. Nach 15 Tagen kamen

die Pflänzchen in die volle Nährösung, welche Calcium, Kalium, Phosphate und Niträte (in bestimmten Mengen enthielt) wurden darin einige Zeit belassen, dann herausgenommen. Die Lösungen wurden mit destilliertem Wasser aufs ursprüngliche Gewicht gebracht und darin Calcium, Kalium, Niträte und Phosphate bestimmt. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Pflanzen, wenn sie zuerst in Lösungen wuchsen, denen entweder Niträte, Phosphate oder Kali fehlten, und hierauf in volle Nährösung gebracht wurden, eine verhältnismäßig größere Menge des früher fehlenden Nährstoffes aufnahmen. Es kann also in der Pflanze ein Bedürfnis nach den drei wichtigsten Pflanzennährstoffen (Nitraten, Phosphaten oder Kalk) hervorgerufen und durch analytische Methoden bestimmt werden.

Von den erhaltenen Resultaten seien folgende kurz erwähnt. Pflanzen, welche während der ersten Wachstumsperiode in einer Lösung sich befanden, welche Natrium aber kein Kalium enthielt, nahmen aus der vollen Nährösung leichter Kalium auf, als solche, denen während jener Zeit Natrium und Kalium fehlte; ferner war da eine größere Aufnahme von Kalium festzustellen, wo Natrium gefehlt hatte. Es schien somit das Natrium die Aufnahme von Kalium zu beeinflussen, welche Erscheinung durch eine Reihe weiterer Versuche Bestätigung fand. Bei einem anderen Versuch hatte die Anwesenheit von Natrium, selbst bei Überfluß an Kali und aller übrigen Pflanzennährstoffen, günstig gewirkt (u. a. das Gewicht der Pflanzen vermehrt) usw.

Die vorbeschriebene Methode, die Pflanze selbst gewissermaßen als Indicator zu verwenden und die Überführung derselben aus dem Boden in die Lösung oder aus einer Lösung in die andere, scheint zusammen mit den empfindlichen analytischen Methoden für die weitere Erforschung wichtiger landwirtschaftlicher Probleme geeignet zu sein.

Sertz.

**Oswald Schreiner und J. F. Breazeale. Die Veränderung der Eigenschaften des Bodens unter dem Einflusse gewisser Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels.** (Transact. Amer. Chem. Soc. New-York. 27.—29. Dez. 1906; nach Science 25, 454.)

Es wurde gefunden, daß gewisse Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels, Zerfallabkömmlinge von Eiweißkörpern und Lecithin, schädlich für Keimlinge sind. Manche dieser Produkte, die sich in grünen Pflanzenteilen finden, verlieren ihre toxischen Eigenschaften durch Oxydation und werden zu Nahrungsmitteln. Hieraus erklären sich die Vorteile des Gründüngers gegenüber den mineralischen Düngemitteln.

D.

**Wein. Die Düngung der Waldbäume.** (Naturw. Z. f. Landw. u. Forstw. 4, 114, 1906. Bied. Zentralblatt Agrik.-Ch. 35, 598—600, 1906.)

Von der Bedeutung der Waldstreu ausgehend, wird