

anderen die eines Gerbstoffes. Die gerbenden Eigenschaften sind nach *Fahrion*⁴⁷ darauf zurückzuführen, dass bei dem Gerben mit Thran, dem Sämischgerbeprocess, zunächst eine Oxydation der ungesättigten Fettsäuren⁴⁸ zu Oxyfettsäuren stattfindet und dann diese sich mit der thierischen Faser zu Leder verbinden. Wesentlich scheint dabei zu sein, dass diese Oxyfettsäuren im status nascens zur Wirkung auf die thierische Faser kommen, denn mit Degras, d. i. also mit einem Thranproduct, in welchem die ungesättigten Verbindungen bereits theilweise oder gänzlich oxydirt sind, konnte *Fahrion* keine vortheilhafte Gerbung erzielen. Da nun die Jodzahl ein Maass für den Gehalt an ungesättigten Säuren und damit für die Oxydationsfähigkeit eines Thranes ist, so gibt die chemische Analyse in der Jodzahl einen Anhalt zur Beurtheilung des Gerbevermögens von Thranen. *Eitner*⁴⁹ hat bei Versuchen über das Gerbevermögen verschiedener Thranarten gefunden, dass Dorschthran sehr gut, Robbenthran gut, Haifischthran schlecht gerbt. In den Sämischgerbereien setzt man dem Robbenthran Walthran zu, um die Gerbung zu verlangsamen. Diese That-sachen stimmen vollauf zu der Abhängigkeit des Gerbevermögens von der Jodzahl; denn Dorsch- und Robbenthrene haben Jodzahlen im Allgemeinen zwischen 120 und 160, solche von Walfisch und Delphinen Jodzahlen unter 100⁵⁰; für Haifischthran fehlen noch Angaben über die Jodabsorption.

Desgleichen hat sich ein Zusammenhang zwischen Jodzahl und dem Ausharzen der Thrane aus dem Leder gezeigt. Nach *Fahrion's* Erfahrungen sind die harzigen Flecken auf dem Leder sehr reich an Oxyfettsäuren, es müssen somit hauptsächlich die ungesättigten Verbindungen an dieser Erscheinung betheiligt sein, und dementsprechend fand sich, dass Thrane mit hoher Jodzahl (150 bis 190) weit mehr ausharzen als solche mit niederer. (Vgl. unten die Notizen über Degras.)

Aus Jodzahl, Verseifungszahl, specifischem Gewicht der Thrane oder dem Schmelzpunkte der Fettsäuren wird sich nur in seltenen Fällen, selbst wenn frische und reine Producte vorliegen, ein Schluss auf ihre Abstammung ziehen lassen, da diese Factoren durch die leichte Veränderlichkeit der Thrane, insbesondere durch Oxydation und Polymerisation der ungesättigten Verbindungen⁵¹, während der Gewinnung, Verarbeitung (Kochen des Thranes) und Aufbewahrung stark verändert werden, z. B. nimmt mit fortschreitender Oxydation bezieh. Polymerisation die Jodzahl ab und die Dichte zu. Noch weniger sind die vielfach empfohlenen Färbungen der Thrane mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zinnchlorid u. s. w. geeignet, Aufschluss über die Gattung des Thranes zu geben, da sie an und für sich

⁴⁷ *Deutsche Gerberzeitung*, 1892 Nr. 33, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1891 S. 172.

⁴⁸ Nach neueren Untersuchungen *Fahrion's* kommt hier besonders die Jecorinsäure, $C_{18}H_{30}O_2$, in Betracht. *Chem.-Ztg.* 1893 S. 684.

⁴⁹ *Der Gerber*, 1893 S. 243 und 255.

⁵⁰ Nach *Moore*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1889 S. 11 und 155, *Benedikt*, *Analyse der Fette*, 1892 S. 367: Walthran 80,9, Delphin 76,8 bis 99,5, Kiefernöle von Delphinen 30,9 bis 49,6. *Benedikt* gibt nach *Mills* für Robbenthrene nur 91 bis 95, während hier nur einer der untersuchten weniger als 120, nämlich 89,1, zeigte.

⁵¹ *Fahrion*, *Chem.-Ztg.*, 1893 S. 434. Bei einem Thran sank die Jodzahl von 193,7 auf 163,9, während die Dichte von 0,933 auf 0,943 und der Gehalt an Oxyfettsäuren von 0,6 Proc. auf 4,8 Proc. stieg. Vgl. auch *Eitner*, *Der Gerber*, 1890 S. 171, 1893 S. 257.

schon wenig verschieden durch Cholesterin, Lippochrome und andere zufällige Beimischungen verursacht werden. Geschmack und Geruch sind bei einiger Uebung noch am ehesten geeignet, Robben-, Leber- und Fischthran unterscheiden zu lassen. Die hier untersuchten Robbenthrene zeigten alle einen specifischen, unangenehmen Geruch und einen unangenehmen, fast etwas süsslichen Geschmack. Die Fischthrene besaßen schwachen aminartigen Geruch und die Leberthrene gleichfalls einen specifischen, nicht näher definirbaren Geruch und Geschmack. Durch Alter und Unreinigkeiten werden jedoch auch diese Merkmale oft verdeckt.

Nur die Fischthrene zeigen sich hier durch höhere Dichte und höheren Schmelzpunkt der Fettsäuren von den übrigen verschieden. Diese auf dem höheren Gehalt an Stearin und Palmitin beruhenden Merkmale werden indess bei solchen Fischthranen fehlen, welche zwecks Gewinnung von Fischalg durch Kälte und Absetzenlassen möglichst von jenen beiden festen Fetten befreit worden sind.

Für den Gerber ist die Frage nach der Abstammung des Thranes nebensächlich, und die Untersuchung braucht ihn im Allgemeinen nur aufzuklären über enthaltene minderwerthige Zusätze und allenfalls noch über Gerbevermögen und Neigung zum Ausharzen.

Zu Verfälschungen kommen wohl ausschliesslich Mineral- und Harzöle in Verwendung, da Pflanzenöle im Preise höher stehen als die geringeren Thrane. Für den Nachweis der Mineral- und Harzöle im Thran ist der natürliche Gehalt der Thrane an unverseifbarem Fett nicht störend, da er nur bei dunklen Thranen 1 Proc. übersteigt. Sehr dunkle zeigten 2 bis 3 Proc. Zu gleichen Zahlen führten die Bestimmungen von *Fahrion*⁵²; nur bei zwei Haifischthranen fand er einen abnorm hohen Gehalt von 4,44 und 5,27 Proc. Letzteres sind indessen Ausnahmen, und man wird bei einem 3 Proc. übersteigenden Gehalt an unverseifbarem Fett eine Fälschung annehmen dürfen. Uebrigens werden die in betrügerischer Absicht gemachten Zusätze von Mineralöl kaum weniger als 10 bis 5 Proc. betragen, da sonst der durch die Fälschung zu erzielende Gewinn illusorisch wird.

Die unverseifbare Fettsubstanz besteht meistens nur theilweise aus Cholesterin. Bei einigen Thranen blieb diese Substanz nach Abdestilliren des Petroläthers hellgelb bis farblos in blättrig-krystallirtem Zustande zurück und schmolz erst über 100°; bei anderen zeigte sie sich manchmal als gelbe, wachsartige, überwiegend aber als braun-gelb bis dunkelbraun gefärbte syrupdicke Masse. Wenn auch bei den erstgenannten Thranen das Aeussere des Unverseiften und der Schmelzpunkt auf Cholesterin deuteten, so wurde doch bei diesen gleich wie bei den anderen das Unverseifte im Reagenzglas mit Essigsäureanhydrid acetylirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Den geringen Mengen des Unverseiften entsprechend wurden diese Operationen mit sehr kleinen Mengen des Anhydrids und Alkohols (0,5 cc etwa) ausgeführt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde, mit Ausnahme von zwei Fällen, eine flockig-krystalline Substanz erhalten. Dieselbe wurde auf minimalen Filtern (0,5 cm Radius) gesammelt, mit einigen Tropfen Alkohol gewaschen, mit Aether gelöst, die Lösung auf einem Uhrglas verdampft und aus dem ge-

⁵² *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1893 S. 140.