und 3 zu No. 29 des Tarifes in den Anmerkungen 1 und 2 zu No. 237 des Entwurfes eines neuen Zolltarifes erhalten sollen, noch Folgendes beifügen:

Die neue Fassung lehnt sich zwar dem Sinne nach vollständig der Anschauung an, die schon bisher in der Anmerkung 3 zu No. 29 Ausdruck gefunden hat. Hiernach soll die in Aussicht gestellte Zollfreiheit keineswegs eine von dem Eintritte gewisser Bedingungen abhängige sein, sondern es soll vielmehr die Zollfreiheit bei Nichterfüllung gewisser Voraussetzungen wieder aufgehoben werden, d. h. die Bedingungen, unter denen Zollfreiheit zugesichert ist, sind keine aufschiebenden — sondern aufhebende — Bedingungen.

Hieran soll auch durch die neue Anmerkung 2 zu No. 237 des Entwurfes grundsätzlich nichts geändert werden, nur der Wortlaut ist ein anderer. Aber auch aus dem Wortlaute der Anmerkung 2 zu No. 237 des Entwurfes geht meiner Anschauung nach keineswegs hervor, dass auf diesen in inländischen Betriebsanstalten gewonnenen zollbegünstigten Mineralölerzeugnissen an sich ein Zollanspruch haftet, der in Wegfall kommt, wenn die ordnungsgemässe Verwendung nicht nachgewiesen ist.

Es ist meiner Anschauung nach das Rechtsverhältnis vielmehr so aufzufassen, dass die bestimmt bezeichneten in inländischen Betriebsanstalten unter Ueberwachung gewonnenen Erzeugnisse zollfrei sind, und dass vielmehr diese Zollfreiheit in Wegfall kommt, wenn es an irgend einem Erfordernis zur Beibehaltung dieser Zollfreiheit gebricht, sei es, dass das Erzeugnis nicht richtig, d. h. zu einem nicht zollbegünstigten Zwecke verwendet wurde oder aber, dass zwar das richtige Erzeugnis richtig verwandt, die Verwendung aber nicht ordnungsmässig nachgewiesen ist. Bei dem Fortfall der demnach aufhebend bedingten Zollfreiheit tritt von selbst die ursprüngliche vor der Bearbeitung bestandene Zollpflicht wieder in die Erscheinung.

Diese Anschauung wollte die Anmerkung 2 zu No. 237 des Entwurfes offenbar dadurch zum Ausdruck bringen, dass sie im zweiten Satze die gewonnenen Erzeugnisse als ausländische behandelt wissen will.

Es soll dahin gestellt bleiben, ob es nicht vielleicht richtiger wäre, zu sagen:

Wird von inländischen Betriebsanstalten zum Zwecke der Bearbeitung ausländisches Mineralöl bezogen, so kann eine Zollerleichterung insofern zugestanden werden, dass unter Beachtung näher anzunordnender Ueberwachungs-massnahmen bei der Bearbeitung, von den hierbei gewonnenen Erzeugnissen die leichten Mineralöle, soweit sie nicht zu Schmier- oder Beleuchtungszwecken einschliesslich der Erzeugung von Leuchtgas verwendet werden, unter Ueberwachung der Verwendung auf Erlaubnisschein zollfrei belassen werden können.

So aufgefasst, würde sich vielleicht auch die Frage der Zollbehandlung der durch Unglücksfälle während der Versendung entstandenen Fehlmengen leichter der oben vertretenen Lösung näher bringen lassen.

Sind nämlich die in inländischen Betriebsanstalten gewonnenen Mineralölerzeugnisse zwar zollfrei, aber so, dass sie beim Eintritt von gewissen aufhebenden Bedingungen wieder wie ursprünglich zollpflichtig werden, so ergiebt sich von selbst, dass, wenn durch den einen oder anderen der beiden bei der mittelbaren Zollfreiheit Beteiligten — Betriebsanstalt, Gewerbsanstalt — der Eintritt der vorgesehenen aufhebenden Bedingungen herbeigeführt wird, die nunmehr wieder auflebende Zollpflicht nur dem aufzubürden wäre, dem der Eintritt jener Bedingung in irgend einer Weise zur Last gelegt werden kann.

Sofern dies aber weder bei dem einen noch dem anderen der Fall ist, dieser Eintritt vielmehr nur auf vom Willen dieser hier einzig und allein in Betracht kommenden beiden Arten von Beteiligten völlig unabhängigen Zufälligkeiten zurückzuführen ist, bleibt wohl kein anderer Weg übrig, wenn anders nicht aus bloss formellen Gründen eine übermässige Härte Platz greifen soll, als durch einen Zollerlass aus Billigkeit solchen besonderen Verhältnissen gebührend Rechnung zu tragen.

Aus vorstehenden Erörterungen dürfte sich ergeben, dass der Bundesratsbeschluss vom 26. November 1896 im wesentlichen seine Aufgabe erfüllt; es erscheint aber wünschenswert, einige Mängel und Lücken, die sich bei dem Vollzuge dieser Bestimmungen herausgestellt haben, zu beseitigen bzw. zu ergänzen. Hierdurch könnte manche zeitraubende Streitfrage beseitigt werden und die Gleichheit des Vollzuges und die Sicherheit des Gefalles nur gewinnen.

Beitrag zum Nachweise von mineralischen und organischen Verunreinigungen in Hartharzen.)*

Von Dr. J. Hertkorn.

Die Untersuchung der Hartharze: halbweiche und harte Kopale, auf organische und mineralische Verunreinigungen, ist bisher im Fabrikbetriebe stets oberflächlich und auf mechanischem Wege ausgeführt worden. Diese Prüfung bestand lediglich in der Trennung durch Auslese der grösseren Stücke von den kleineren und Sieben der Splitter und des sog. Dust (Staubes) durch eine Anzahl Siebe von bestimmter und verschiedener Maschenweite. Je nach der Menge der grösseren und kleineren Splitter und der Menge des Dust wurde der Handelswert der Kopalprobe taxiert. Die Kopal-splitter und -stücke sind als reiner Kopal angesehen worden, während der Dust selten oder nicht einer Veraschung

unterworfen wurde. Da es an einer einfachen und zuverlässigen Methode fehlte, die organischen Verunreinigungen aus den schwer löslichen Hartharzen glatt zu trennen, so unterblieb die Bestimmung derselben in den meisten Fällen. Bei den hohen Preisen dieser Hartharze, besonders derjenigen für Linoleum und Lackzwecke, musste der Fabrikant sich mit den geringwertigen Dust- und Splitterkopalen und dergl. abfinden und diese an Stelle der Stückkopale verwenden. Die ersteren sind indessen oft sehr unrein und erschweren dadurch auch noch die Weiterverarbeitung wesentlich. Als organische Verunreinigungen kommen hauptsächlich in Betracht: Rinden-, Wurzel-, Holz- und Blätterfragmente, sowie Humus und humusähnliche Stoffe; als mineralische Verunreinigungen: Sand, Lehm, Ton, Kalksteinfrag-

*) Chemiker Zeitung 1902, No. 53.

mente, Kiesel, Mergel etc. Im Speziellen sind die Humussubstanzen, Blätter-, Rinden- und Holzteile für die Weiterverarbeitung der Hartharze durch Schmelzen und Ueberführung in den löslichen Zustand sehr störend, da einerseits in der über 300° C. heissen Schmelze diese Verunreinigungen verkohlen und das löslich gemachte Hartharz intensiv färben, ausserdem führt die Klärung eines solchen Harzes in Auflösung zu grossen und oft unüberwindlichen Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde werden die gesiebten Kopaldust-Sorten einer trockenen oder nassen Separation (Schlämme) unterworfen, wobei die organischen und mineralischen Verunreinigungen von dem eigentlichen Hartharzstaube mehr oder weniger getrennt werden. Der Harzstaub wird event. noch bei höherer Temperatur geblockt, d. h. gefrittet, und dadurch leichter und ohne Verlust versandfähig gemacht.

Die Verunreinigungen der Splitter- und Dust-Hartkopale schwanken von 0,5 bis ca. 50 %; über 5 % organische Verunreinigungen finden sich selten vor, das Mittel ist 0,3—2,5 % und mineralische Stoffe ca. 1—5 %. Grössere Verunreinigungen bestehen aus Sand und Erde. Da die Hartkopalsplitter und -dust am Produktionsorte oder in England oft der mechanischen Reinigung unterworfen werden, um an Fracht zu sparen, so trifft man heutzutage auf dem Kopalmarkte selten noch Splitterkopale an, welche grössere Verunreinigungen aufweisen. Leider lässt die Verpackungsart noch sehr viel zu wünschen übrig, indem durch die Sackpackung stets grössere Verluste an Dust oder Splitter auf dem Transporte vorkommen und die Ware durch die rohe Gewebefaser der Säcke verunreinigt wird.

Als Lösungsmittel der halbweichen und harten Kopale behufs der quantitativen Bestimmung der mineralischen und organischen Verunreinigungen kommen in Betracht: Aethylalkohol über 96 Gew.-Prozente, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, sowie die Acetate derselben, besonders Amylacetat, event. noch Terpentinöl, leichtes Kamphoröl und Aethyläther. Die Löslichkeit der Kopale in den genannten Lösungsmitteln nimmt, wie bekannt, je nach der Art des Kopales, mit dem steigenden Molekulargewichte der Alkohole und Ester zu, so dass der Amylalkohol für sich partiell leichter lösend wirkt als die niederen Glieder; am leichtesten auflösend wirken indessen die Acetate der höheren Alkohole, wie Propyl-, Butyl- und Amylacetat, und unter diesen wieder das leicht zugängliche und billige, wasserfreie Amylacetat des Handels in Mischung mit Amylalkohol und hochprozentigem Aethylalkohol. Im allgemeinen wirkt jedes Lösungsmittel für sich weniger intensiv als die Mischung von Acetat mit Alkohol. Als zweckmässige und billige Mischung für den Zweck, verwendete ich 20—25 Teile Amylacetat, 40—50 Teile Amylalkohol und 25—40 Teile über 96 gew.-prozent. Aethylalkohol. Die Extraktion im Soxhlet-Apparat führt nicht zum Ziel, indem das feinst gepulverte Kopalharz schon bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbackt und zähflüssige Schmiere bildet. Der Zusatz von einer gewogenen Menge ausgeglühten Seesandes zum Kopalharzpulver giebt ebenfalls nicht bessere Resultate. Es ist nämlich erkannt worden, dass selbst die heissen Kopallösungen schwer oder nicht filtrierbar sind und die Harze mit wenig Lösungsmitteln in der Wärme vollständiger in Lösung gehen, als solche mit einem grossen Ueberschusse davon, denn konzentrierte Hartkopalharzlösungen geben auf weiteren Lösungsmittelzusatz oft weisse Trübung oder Fällung und kolloidale Flüssigkeit, welche nicht mehr filtrierbar ist. Durch Aetherzusatz wird die Lösung meistens dünnflüssiger. Die in Auflösung befindlichen Hartharze wirken demnach in konzentrierten Lösungen wieder auflösend auf die schwer oder nicht löslichen Bestandteile der Kopalharz-

stoffe, so dass auf diese Weise die im reinen Lösungsmittel nicht löslichen Harzbestandteile in Lösung gebracht und gehalten werden können. Versuche mit 10—20 prozent. Kolophonumlösungen (amerikanisches Harz) in obigem Lösungsmittel geben dasselbe Resultat. Das amerikanische Harz wird bekanntlich bei der Herstellung von direkten Hartkopalharzlösungen als Lösungsmittel in der Linoleum- und Lackbranche vielfältig verwendet. Solche Lösungen sind stets dünnflüssiger und weniger kolloidal und lassen sich leichter verarbeiten. Der Erfolg der vollständigen Auflösung eines Hartkopalharzes hängt somit von der richtigen Durchführung des ersten Lösungsmittelansatzes mit dem feinst gepulverten Hartkopalharze ab, indem man mit wenig Lösungsmittel im ersten Ansatz das Harz vollständig in Auflösung bringt.

Um das zeitraubende und oft nicht durchführbare Filtrieren von Hartkopalharzlösungen zu umgehen, werden diese zweckmässig in der Wärme vollständig absetzen gelassen und die klare Lösung vorsichtig von dem sandigen Bodensatz abgegossen. Wägbare Verluste an unlöslichem Rückstande sind nach meinen Versuchen nicht zu befürchten, indem höchstens einige Blattfragmente, welche nicht wägbare sind, mit der Dekantierflüssigkeit verloren gehen. Für die Bewertung eines Hartkopaldust oder Splitterkopales kommt es weniger auf 1 oder 2 Zehntel Prozente Unterschied in der Verunreinigung an, als auf die Art und Beschaffenheit derselben; von besonderer Wichtigkeit ist auch noch die Art und Beschaffenheit des zu untersuchenden Harzes selbst. Darüber giebt bekanntlich das Verhalten des Hartharzes gegenüber dem Lösungsmittel wertvollen Aufschluss, denn je härter und unverwitterter ein Kopaldust ist, desto langsamer und schwieriger gestaltet sich dessen Ueberführung in den löslichen Zustand. Die Auflösung ist unter denselben Umständen weit dickflüssiger und in gewissen Grenzen gallertartiger, als bei den verwitterten und oxydierten minderwertigen Sorten. Die nachstehend beschriebene Methode ist einfach, billig und schnell zum Ziele führend und kann auch in jedem Fabriklaboratorium leicht zur Ausführung gelangen. In ein mit Glasstab tariertes, 50—125 ccm fassendes hohes Becherglas leichtester Sorte werden 5—10 g feinst gepulvertes, eventuell noch gebeuteltes Hartkopalharz genau abgewogen, mit 25—50 ccm des beschriebenen Lösungsmittels übergossen, wobei mit dem Glasstabe das Harzpulver mit dem Lösungsmittel ohne Unterbrechung gemischt und ersteres in Schwebelage gehalten wird, bis eine Klumpenbildung nicht mehr zu befürchten ist. Sodann stellt man das Glas in Wasser von 70—80° C., setzt das Umrühren bis zum angenehmen Kochen des Lösungsmittels fort und digeriert bei bedecktem Glase unter zeitweiligem Umrühren ca. 1/4—1 Std. Ist sämtliches Kopalharz verschwunden bzw. in Auflösung gegangen, erkenntlich an dem pulverförmigen, sandigen und nicht backenden Bodensatz und harzfreien Glasstab, so lässt man in der Wärme vollständig absetzen und dekantiert die klare Harzlösung vorsichtig in ein grösseres reines Becherglas, so lange die Lösung klar abläuft. Ist durch eine Unvorsichtigkeit oder durch Zufall die dekantierte Flüssigkeit mit dem Bodensatz verunreinigt, so lässt man diese Flüssigkeit ebenfalls absetzen und giebt den Bodensatz zur Hauptmenge des ersten zurück. Als Spülflüssigkeit dient das vorgeschriebene Lösungsmittel. Zu dem Harzrückstande giebt man von neuem 25—50 ccm Lösungsmittel und verfährt wie zu Anfang — das Umrühren hat nur zeitweise zu geschehen — und wiederholt diese Manipulation so oft, bis ein Tropfen Dekantierflüssigkeit auf dem Platinblech beim Erhitzen des letzteren die Abwesenheit von Harz anzeigt. Je nach der Art der Verunreinigung des Kopalharzstaubes verwendet man nach dem ersten direkten Abgiessen bei

105° C. getrocknete und gewogene Filter für die Filtration der darauf folgenden Spülflüssigkeit des Harzrückstandes. Da diese späteren und weniger Harz enthaltenden Lösungen sich schlechter klären und nicht bodensatzfrei abgessen lassen, verwendet man gewogene Filter. Auf diesen Filtern darf indessen das Harz während der Operation nicht eintrocknen, indem anderenfalls die Poren des Papiere verstopft und nur durch langwieriges Spülen wieder unvollkommen zu öffnen sind. Den harzfreien Rückstand, sowie das Filter spült man noch zwei mal mit Aethyläther gut aus, giebt das Filter in das Becherglas zurück, lässt den Aether an freier Luft verdunsten, trocknet sodann zuerst im offenen Trockenschrank und nachher im geschlossenen bei 105° C. bis zur Gewichtskonstanz. In einigen Hartkopsorten finden sich zuweilen

porzellanartig aussehende, beim Erhitzen intensiv und charakteristisch riechende Harzfragmente, welche ausserordentlich hart sind und nur sehr schwer in Lösung gehen. Jedenfalls ist das Nachspülen mit Aether auch dann vorteilhaft, wenn durch denselben das hochflüchtige Lösungsmittel verdrängt und der Rückstand schneller zur Wägung gebracht werden soll. Ist der trockene, im Glase befindliche Harzrückstand nicht lose und pulverförmig, sondern klebt an den Glaswandungen teilweise noch fest, so muss die Extraktion mit dem Amylacetat oder mit Aether vervollständigt werden. Zur Aschenbestimmung benutzt man den vorliegenden Trockenrückstand oder verascht das Kopalharz direkt im Platintiegel mit salpetersaurem Ammonium.

BERICHTE.

Das fette Oel der Samen von Lindera Benzoin. Von Charles E. Caspari. *Lindera Benzoin*, auch bekannt als Benzoin odoriferum oder *Laurus Benzoin* und gewöhnlich Gewürzholz, Gewürzbusch oder Fieberbusch genannt, wächst überall in den Vereinigten Staaten. Das Oel der Rinde und der Zweige riecht nach Wintergrün, siedet zwischen 170 und 300°, besitzt ein spez. Gewicht von 0,923 und enthält 9–10 % Methylsalicylat. Das Oel der Beeren enthält etwa 4 % eines Oeles von kamphorartigem Geruch; spez. Gewicht 0,850–0,855, mit einem Siedepunkt von 160–270°. Die Blätter enthalten ungefähr 0,3 % eines nach Lavendel riechenden Oeles vom spez. Gewicht 0,888. Vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem fetten Oel der Beeren und mit der Laurinsäure, welche in dem Oel als Glycerid gefunden wurde. Von dem mit Aether aus den Kernen der Beeren extrahiertem Oel wurde ein ätherisches Oel mit Wasserdampf abdestilliert, aber in so geringer Menge, dass eine genauere Untersuchung desselben unmöglich war. Bei einer Oelgewinnung im Grossen durch Pressen und Extrahieren der Rückstände wurden im Ganzen 45,6 % Oel erhalten. Das gewonnene Produkt stellte ein festes Fett dar von gelber Farbe und ziemlich kristallinischer Beschaffenheit. Dasselbe schmilzt bei 26° und löst sich leicht in Aethylalkohol, Benzin und Aceton, schwieriger in wasserfreiem Methylalkohol. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral. Die Verseifungszahl ist 284,4, die Reichert-Meissl'sche Zahl 1,3. Nach den ausführlichen Versuchen des Verfassers besteht das fette Oel der Samen von *Lindera Benzoin* aus Glyceriden der Caprin-, Laurin- und Oelsäure und zwar herrscht die Laurinsäure vor. (American. Chem. Journal n. Oil Paint u. Drug. Rep.)

Untersuchung des Oeles der roten Hollunderbeere „Sambucus Racemosa arborescens“ von H. G. Byers und Paul Hopkins. An den westlichen Abhängen des Cascade-Gebirges und in den Niederungen um den Puget Sund wachsen grosse Mengen von roten Hollunderbeeren, welche wegen ihrer Grösse als zu der Spezies *Racemosa* gehörig angesehen werden. Die Beeren sind karmoisinrot und dienen den Vögeln zur Nahrung. Sie enthalten ein gelbes Oel, welches Verf. einer Untersuchung unterzogen. Das mit Aether extrahierte Oel ist gelb, wird aber beim Stehen oder bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade dunkel. Das Oel besitzt ein spez. Gewicht von 0,9072 bei 15°. Es wird fest bei – 8° und schmilzt bei etwa 0°. Einen bestimmten Siedepunkt besitzt es nicht, da es sich bei der Destillation selbst bei einem Druck von nur 20 mm zersetzt. Es schien ein

Gemisch von Glyceriden der Fettsäuren zu sein und enthält 6,65 % freie Säure, berechnet als Oelsäure. Da es dem Olivenöl sehr gleicht, wurden seine Konstanten sowie seine Zusammensetzung genau geprüft. Das Oel enthält 0,66 % Unverseifbares, welches in hellgelben hexagonalen Tafeln kristallisiert und dem Oele den eigenartigen Geruch mitteilt. Der Glyzeringehalt beträgt 11,4 %. Verseifungszahl 209,3, Hehnerzahl 91,75, Jodzahl 81,44, Reichert-Meissl'sche Zahl 1,54. An Säuren enthält das Oel Palmitinsäure 22,0 %, Olein- und Linolensäure 73,6 %, Caprin-, Capron- und Caprylsäure 3,0 %, Schmelzpunkt der Fettsäuren 38°. (J. Am. Chem. Soc. 1902, 771.) -A-

Einwirkung des Bleichens auf Bienenwachs. Von Ragnar Berg. Da es oft vorgekommen ist, dass ein Wachs vor dem Bleichen als rein, aber nach dem Bleichen, da die Säurezahl ungewöhnlich hoch und demnach die Verhältniszahl ungewöhnlich niedrig war, als stearinhaltig befunden wurde, so hat Verf. verschiedene Wachse ungebleicht und gebleicht untersucht und die Resultate in 2 Tabellen niedergelegt. Daraus ergibt sich folgendes:

Die Säurezahl wird stets vergrössert, und zwar wie zu erwarten ist, am wenigsten bei der Naturbleiche und am meisten bei der Chromsäurebleiche. Bei der Naturbleiche, gewöhnlich auch bei der Permanganatbleiche, bleibt die Esterzahl unverändert oder wird gar erhöht, während bei der Chromsäurebleiche stets Verminderung derselben durch Hydrolyse stattfindet. Die Vergrösserung der Säurezahl ist stets so gross, dass das Verhältnis zwischen Säurezahl und Esterzahl herabgedrückt wird, oft sogar um ein so Beträchtliches vermindert wird, dass man, wenn keine qualitative Probe vorgenommen wird, das Wachs als mit Stearin versetzt anzusprechen sich wohl berechtigt fühlen könnte. Eine weitere Folge ist, dass die Verseifungszahl bei dem gebleichten Wachs stets eine Kleinigkeit höher als bei dem gelben gefunden wird. Bei fast allen mit Chromsäure gebleichten Wachsen wurde die Jodzahl erhöht. Nur die auch sonst ziemlich merkwürdigen italienischen Wachssorten erleiden eine Erniedrigung ihrer Jodaufnahmefähigkeit, ebenso alle Natur- oder durch Permanganat gebleichten Wachse. Die Buchnersche Zahl wird durch die Natur- sowie durch die Permanganatbleiche ein wenig herabgesetzt. Bei der Chromsäurebleiche wird diese Herabsetzung durch die tiefgehende Hydrolyse nicht nur aufgehoben, sondern in den meisten Fällen sogar in einen Ueberschuss verwandelt. Auch hierbei bilden aber die italienischen Wachssorten eine Ausnahme, indem trotz der hohen Säurezahl die Buchnersche Zahl, sich gleich bleibt oder gar sinkt.