Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Öle, Seifen, Harze, Wachse.

Utz: Über den Nachweis von Schwefelkohlenstoff in extrahierten Ölen. (Farben-Ztg. 1913, **19**, 698—700.) — Nach Kurowski gibt Thalloacetylacetonat, hergestellt durch Kochen von Acetylaceton mit Thalliumcarbonat oder durch Einwirkung von Acetylaceton auf Thallium in alkoholischer oder benzolischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff je nach dessen Menge eine Gelbfärbung oder einen orangegelben Niederschlag. Diese Beobachtung hat Verf. zu einem Verfahren zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff in extrahierten Ölen verwandt. Er arbeitet, wie folgt: Das zu untersuchende Öl wird mit etwa $\frac{1}{4}$ seines Volumens Alkohol geschüttelt, darauf destilliert man unter guter Kühlung 5—10 cm ab und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von Thalloacetylacetonat. Enthielt das Öl Schwefelkohlenstoff, so entsteht entweder sofort oder nach einiger Zeit eine gelbliche Trübung, welche bei einigem Stehen in den charakteristischen orangegelben Niederschlag übergeht. Diese Reaktion ist dem Schwefelkohlenstoff eigen, da natürlicher Schwefelgehalt sich so nicht nachweisen läßt. Es gelingt noch der Nachweis von 1 % Schwefelkohlenstoff.

C. Grimme.

S. Zipser: Die Beurteilung der Qualität des rohen Leinöls (Farben-Ztg. 1914, **19**, 1300.) — Zur Wertbestimmung rohen Leinöls kommen in Frage die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Schmutz und Asche, Unverseifbarem, Säurezahl, spez. Gewicht, Refraktion, Viscosität, Verseifungs- und Jodzahl neben qualitativen Reaktionen auf fremde Öle. Von großer Wichtigkeit ist die Bestimmung des Trockenvermögens, wobei Verf., wie folgt, arbeitet: In je 500 g Leinöl von bekannter Güte und Versuchsöl löst man bei gleicher Temperatur 5 % Resinat auf. Mit den so erhaltenen Firnissen bestreicht man in dünner Schicht Glastafeln von 10×10 cm Größe und stellt diese senkrecht in einem zugfreien, mittelwarmen Raume auf. Die Dauer bis zur Eintrocknung zum harten Häutchen wird notiert.

C. Grimme.

C. Niegemann: Einfluß von Kälte auf Leinöl und Leinölfirnis (Farben-Ztg. 1913, **19**, 596—597). — Die Versuche des Verf.'s ergaben, daß niedere Temperaturen auf Leinöl und Leinölfirnis keinen schädigenden Einfluß ausüben. Leinöl kann sogar durch Frierenlassen unter 0° verbessert werden, da hierbei die ständig als Verunreinigungen vorhandenen Schleimstoffe ausfallen und durch Filtrieren leicht entfernt werden können. Leinölfirnisse scheiden zwar in der Kälte leicht Resinat aus, die Ausscheidungen lösen sich aber bei steigender Temperatur vollkommen wieder auf.

C. Grimme.

Hans Wolff: Über Firnistrübungen. (Farben-Ztg. 1914, **19**, 1466.) — Die Angaben des Verf.'s über die Gründe von Firnistrübungen, besonders die Bildung von Metallsalzen der Harzsäuren und durch Luft und Feuchtigkeit entstandener Oxysäuren des Leinöls, waren von Ragg als unbewiesene Annahme hingestellt worden. Demgegenüber bleibt Verf. bei seiner Behauptung, welche sich auf einwandfreie Untersuchungen stützt.

C. Grimme.

J. Davidsohn: Reisöl und Reisfett. (Seifenfabrikant 1914, **34**, 178—179.) — Das Reisöl des Handels scheidet sich bei längerem Lagern in ein festes Fett und ein flüssiges Öl. Verf. hat beide Anteile voneinander getrennt und jeden für sich untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung gibt nachstehende Tabelle wieder:

	Flüssiges Reisöl	Festes Reisfett		Flüssiges Reisöl	Festes Reisfett
Farbe	dunkelgrün	dunkelgrün	Jodzahl	108,5	74,11
Spez. Gewicht (15°)	0,918	0,924	Wasser %	0,32	0,43
Säurezahl	98,56	124,30	Verseifbares % . . .	99,47	99,43
Butterrefraktometer	67,8 (25°)	44,7 (50°)	Schmelzpunkt	—	46,0°
Verseifungszahl . .	198,44	197,21	Erstarrungspunkt der Fettsäuren . . .	—	39,6°

Fabrikationsversuche ergaben, daß das flüssige Reisöl sich sehr gut zur Seifenfabrikation, das feste Reisfett zur Herstellung von Kernseifen eignet. Beide verseifen sich sehr leicht.

C. Grimme.

M. Tsujimōto: Raffinierung und Härtung des Chrysalisöles. (Kogyo-Kwagaku Zasshi = Journ. f. chemische Industrie 1914, 17, 16—22.) — Das gefärbte und schlecht riechende billige Öl wird für die Zwecke der Seifenfabrikation raffiniert, indem man es mit 5—10 Vol.-% etwa 50%-iger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang in einem geschlossenen Gefäße bei 100° C rührt, es dann wäscht und mit 10—20 % Kambaraerde behandelt, wobei es auf 130° C erhitzt wird. Hierbei wird die Farbe wesentlich schwächer und der Geruch verschwindet. Das Rohöl, gereinigtes Öl — a) mit 5 % Schwefelsäure und 10 % Erde, b) mit 5 % Schwefelsäure und 20 % Erde — sowie mit Nickel als Katalysator gehärtetes Öl gaben folgende Werte:

Oel	Farbe	Spez. Gew. bei 15°	Säure- zahl	Ver- seifungs- zahl	Jodzahl	Refrakto- meterzahl Zeiß-Skala) 20° 60°	Asche %
Roh	rötlich braun .	0,9273	54,11	191,14	146,27	76 52,5	0,296
Gereinigt a . .	" gelb	0,9214	60,29	194,04	150,94	74 52	0,005
" b	gelb	0,9210	60,21	194,60	150,66	74 51	0,008
Gehärtet a . .	schwach braun	Schmelzp. 56—56,5°	57,46	191,08	45,53	— 35	0,043
" b	" gelb	56°	57,16	190,71	35,81	— 34	0,039

A. Bömer.

Hugh Mills Bunbury und Herbert Ernest Martin: Untersuchungen über die Konstitution von Seifenlösungen. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Kaliumsalze von Fettsäuren. (Journ. Chem. Soc. 1914, 105, 417—435.) — Verff. haben die elektrolytischen Leitfähigkeiten der Kaliumsalze der gesättigten Fettsäuren von den Stearaten abwärts bis zu den Acetaten bei 90° C nach der von McBain und Taylor angegebenen Methode bestimmt. Die Leitfähigkeiten der Kaliumseifen liegen höher als diejenigen der entsprechenden Natriumseifen, jedoch kann eine allgemeine Ähnlichkeit in dem Verlauf und der Lage der Leitfähigkeitskurven der Kalium- und Natriumseifen festgestellt werden. Ein näherer Vergleich zeigt bei den Kaliumsalzen ein größeres Bestreben zur Abnormität; von den Stearaten abwärts bis zu den Lauraten lassen sich in den Leitfähigkeitskurven gut entwickelte Maxima und Minima erkennen. Von dem Kaliumhexoat (C₆) aufwärts weichen die Seifen deutlich von dem Verhalten der Acetate ab; vor allem ist die äußere Beschaffenheit, die Seifenwirkung, die Dichtigkeit und die elektrolytische Leitfähigkeit gegenüber den Seifen mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen merklich verschoben. Die einzelnen Abweichungen vergrößern sich schnell und regelmäßig bei den auf die Hexoate folgenden Gliedern der homologen Reihe, bis in den Palmitaten und Stearaten der typische Charakter der Seifen erreicht ist. In allen Fällen erscheint das Minimum

in der Leitfähigkeitskurve bei der gleichen Konzentration unabhängig von der Natur der Säure oder des Alkalis.

R. Strohecker.

James William McBain und Herbert Ernest Martin: Untersuchungen über die Konstitution von Seifenlösungen: Die Alkalität und der Hydrolysegrad von Seifenlösungen. (Journ. Chem. Soc. 1914, **105**, 957 bis 977.) — Mit Hilfe von Wasserstoffionenkonzentrationsmessungen gelang es Verff., die Hydrolyse und die wahre Alkalität von Seifenlösungen zu bestimmen. Es zeigte sich, daß in konzentrierten Lösungen nur etwa 1% der gelösten Seife hydrolysiert ist; in einer $1/100$ N-Lösung, also bei ziemlich großer Verdünnung, beträgt die Hydrolyse nur 6,6%. Im Gegensatz zu der Annahme, daß die hohe Leitfähigkeit von Seifenlösungen durch die Hydrolyse bedingt sei, wird hierdurch gezeigt, daß das freie Alkali die Ursache der weitgehenden Leitfähigkeit ist. Verff. fanden ferner, daß Seifenlösungen noch in Gegenwart eines Äquivalentes Palmitinsäure deutlich alkalisch reagieren. Die eigentlichen Seifen stehen hierdurch im Gegensatz zu den Seifen der niederen Fettsäuren, besonders den Acetaten. Schon ein geringer Zusatz von Essigsäure zu Natriumacetat erhöht die Wasserstoffionenkonzentration wesentlich, während ein Zusatz von Palmitinsäure zu Palmitaten nur eine geringe unmerkliche Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration zur Folge hat. Ein Äquivalent Essigsäure zu einer Acetatlösung hinzugefügt, läßt diese deutlich sauer reagieren. Andererseits zeigten Verff., daß die Alkalität von Seifenlösungen, die einen Überschuß von Alkali enthielten, praktisch derjenigen des zugefügten Alkalis entsprach; in Gegenwart von $1/10$ N-Alkali findet keine meßbare Bildung von basischen Seifen statt. — In kleineren Mengen den Seifenlösungen zugesetzt, vermindert Kochsalz zuerst die Alkalität, größere Mengen steigern diese jedoch. Diese Tatsache steht im Einklang mit der Regel, daß jeder Einfluß, der eine Koagulation zur Folge hat, die Alkalität dieser Lösungen vergrößert. Zum Schlusse erwähnen Verff., daß der niedrige gefundene Alkalitätswert für Seifenlösungen darauf hindeutet, daß die reinigende Wirkung der Seifen nicht eine direkte chemische Reaktion, sondern im Gegenteil physikalischer Natur ist.

R. Strohecker.

Octave Lecomte: Seifenanalyse. (Annal. Falsific. 1914, **7**, 30—45.) — Verf. benutzt zu seinen Arbeiten nachstehende Reagenzien: 10%-ige Chlorbariumlösung, 20%-ige Ammoniumcarbonatlösung, wassergesättigten Äther, 95%-igen und 85%-igen Alkohol, äthergesättigtes Wasser, 2%-ige alkoholische Phenolphthaleinlösung, $1/10$ N.-Schwefelsäure, N.-Schwefelsäure, N.-Natronlauge (alkoholisch). Sämtliche Bestimmungen werden mit einer 5%-igen Stammlösung ausgeführt, hergestellt durch Auflösen von 10 g Seife in 120 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade und Auffüllen auf 200 ccm nach dem Erkalten. 1. Wasserbestimmung: In einer gewogenen Silber- oder Porzellanschale von 8 cm Durchmesser dampft man 20 ccm Seifenlösung auf dem Wasserbade ab und trocknet den Rückstand e bei 110° . Berechnung: Wasser = 100 (1—e). — 2. Aschenbestimmung: Der Rückstand der Wasserbestimmung wird verascht, die Asche mit 2 ccm Ammoniumcarbonatlösung durchfeuchtet, abgedampft, bei 110° getrocknet und in der Muffel geglüht. Im Exsiccator trocknen lassen und Rückstand f wiegen. Asche = 100 f. — 3. Bestimmung des in 85%-igem Alkohol Unlöslichen: In einen 250 ccm-Erlenmeyer-Kolben mit 180 ccm 95%-igem Alkohol gibt man tropfenweise unter beständigem Umschwenken 20 ccm Stammlösung, läßt 24 Stunden absitzen, gießt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit 85%-igem Alkohol nach, trocknet und wiegt. — 4. Unverseiftes Fett: In einem 200 ccm-Scheidetrichter werden 80 ccm Stammlösung mit 60 ccm wassergesättigtem Äther gelinde unter Vermeidung von Emulsionsbildung geschüttelt. Man läßt 24 Stunden stehen, zieht die wässrige Flüssigkeit ab, wäscht den Äther mit 40 ccm

äthergesättigtem Wasser (viermal mit je 10 ccm), schüttelt sodann mit 20 g wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert nach 6 Stunden ab, wäscht mit 40 ccm trockenem Äther nach und dampft in gewogener Schale ab. Man trocknet bei 110° und wägt

(g). Unverseiftes Fett = $50 \frac{g}{2} - 5$. Bestimmung des freien Alkalis: In einen 250 ccm-Erlenmeyer-Kolben gibt man 20 ccm Seifenlösung, 40 ccm Wasser, 10 ccm Bariumchloridlösung und 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung und neutralisiert mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure. Verbrauchte ccm = L. Berechnung: % freies Alkali = $2 \frac{L}{5}$ (als

NaOH) bzw. $1,55 \frac{L}{5}$ (als Na₂O). — 6. Bestimmung des Gesamt-Alkalis. 40 ccm

Seifenlösung werden mit 40 ccm Äther und 10 ccm N.-Schwefelsäure kräftig geschüttelt und 1 Stunde stehen gelassen. Die ätherische Lösung wird viermal mit je 10 ccm äthergesättigtem Wasser gewaschen und die wässrige Mutterlauge nebst vereinigten Waschwässern nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit alkoholischer Natronlauge vom Titer k titriert. Verbrauchte ccm = m. % Gesamt-Alkali = $2(10 - km)$ als NaOH, bzw. $1,55(10 - km)$ als Na₂O, bzw. $2,65(10 - km)$ als Na₂CO₃. — 7. Bestimmung des durch Fettsäuren gebundenen Alkalis: Die ätherische Lösung von 6. wird in einen Kolben gegeben, der Schütteltrichter mit 30 ccm Äther und 3-mal je 10 ccm 85%-igem Alkohol nachgespült und die vereinigten Lösungen mit alkoholischer Natronlauge vom Titer k nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert. Verbrauchte ccm = n. % gebundenes Alkali = $2kn$ als NaOH, bzw. $1,55kn$ als Na₂O, bzw. $1,15kn$ als Na. — Aus den unter 5, 6 und 7 erhaltenen Werten berechnet man 8. den Gehalt an kohlensaurem Alkali, wie folgt:

% Alkalicarbonat = $2(10 - \frac{L}{5} - km - kn)$ als NaOH, bzw. $1,55(10 - \frac{L}{5} - km - kn)$

als Na₂O, bzw. $2,65(10 - \frac{L}{5} - km - kn)$ als Na₂CO₃. — 9. Bestimmung der aus

den Fettsäuren gebildeten Natronseifen: Die neutralisierte äther-alkoholische Lösung von 7. wird zunächst an der Luft, dann auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Gewicht des Rückstandes = p.

% Natronseife = $S = 50 \left(p - \frac{g}{2} \right)$. Die Werte aus vorgenannten Bestimmungen gestatten

folgende Berechnungen: 10. % Fettsäuren = $A = S - 1,1kn$. — 11. % Fettsäureanhydrid = $AA = S - 1,55kn$. — 12. % verseiftes Öl = $Hs = S - \frac{1,4}{3}kn$. % Gesamtöl = $Ht = S + 25g - \frac{1,4}{3}kn$. — 13. Durch Verseifung

entstandenes Glycerin % = $1,533kn$. — 14. Molekulargewicht des

Öles = $\frac{60S}{kn} - 28$. — 15. Molekulargewicht der Fettsäuren = $\frac{20S}{kn} - 22$.

— Das Molekulargewicht der Fettsäuren kann einen wichtigen Fingerzeig für die Erkennung des zur Seifenfabrikation verwandten Fettes geben. Nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Werte der Fettsäuren, des Verhältnisses Fett:Fettsäuren und des Molekulargewichts der Fettsäuren für die wichtigsten Seifenfette:

Bezeichnung	Fett-	Öl	Mol.-Gewicht der Fettsäuren	Bezeichnung	Fett-	Öl	Mol.-Gewicht der Fettsäuren
	säuren %	Fett- säuren			säuren %	Fett- säuren	
Palmöl	—	—	192	Erdnußöl . . .	95,8	1,044	282
Cocosöl	92	1,087	208	Leinöl	95,5	1,047	283
Butter	—	—	234	Olivenöl	—	—	284
Haileberöl	—	—	237	Walfischtran . . .	—	—	284
Crotonöl	—	—	248	Potwaltran . . .	—	—	284
Stearin	—	—	271	Robbentran . . .	—	—	284
Bratenfett	—	—	272	Nigersaatöl . . .	—	—	274—284
Talg	—	—	273	Maulbeersamenöl . .	—	—	283—307
Speckfett	95,5	1,047	274	Sesamöl	95,6	1,046	286
Saponifikatolein . . .	—	—	274	Ricinusöl	96,1	1,0406	296
Baumwollsaatöl . . .	95,9	1,042	276	Rüböl	95,2	1,0515	312
Schweineschmalz . .	—	—	278	Spermaceti . . .	—	—	404—409

C. Grimme.

André Kling, Victor Genin und D. Florentin: Kritik in bezug auf die Bestimmung des freien Alkalis in technischer Soda und in Seifen nach der Bariumchloridmethode. (Annal. Falsific. 1914, 7, 81—85.) — Auf Grund ihrer Untersuchungen, betreffs deren auf das Original verwiesen wird, kommen die Verf. zu nachstehenden Folgerungen: Die Bariumchloridmethode liefert in der normalen Vorschrift bei der Bestimmung des freien Alkalis in technischer Soda keine einwandfreien Resultate, wenn dieselbe Salze schwacher Säuren, wie Kieselsäure und Borsäure enthält, deren Bariumsalze in Wasser ziemlich löslich sind und die in wässriger Lösung mit den Indikatoren Farbumschläge geben, welche Bariumoxyd vortäuschen können. Die Resultate fallen jedoch praktisch genau aus, wenn die Fällung in alkoholischer Lösung (am besten 50%) vorgenommen wird. Die im Filtrat bestimmte Alkalität entspricht dann dem wahren Gehalte an freiem Alkali. Die angegebene Methode liefert auch gute Resultate bei der Analyse borat- oder silicathaltiger Seifen. Sie versagt dagegen, wenn die Seife größere Mengen Oleate enthält, weil das Bariumoleat in 50%-igem Alkohol leichter löslich ist als in Wasser. C. Grimme.

Hans Wolff: Untersuchung von Harzgemischen. (Farben-Ztg. 1914, 19, 1018—1019.) — Verf. arbeitet nicht mit den Harzen selbst, sondern mit ihrem Petrolätherauszug. Zur Herstellung des letzteren durchfeuchtet man die feingepulverte Substanz so lange mit kleinen Mengen Petroläther, bis die aufgequollene Masse nichts mehr aufnimmt. Darauf wird mit Sand zum Pulver verrieben und mit Petroläther extrahiert. Alkoholische Lösungen von Harzgemischen (Lacke) verreibt man direkt mit Sand und extrahiert dann. Der Petrolätherauszug wird zur Trockne verdampft, in Alkohol gelöst und in der Lösung die Säure- und Verseifungszahl bestimmt, erstere durch direkte Titration. Stimmen beide Konstanten nicht überein, sodaß also Ester vorhanden sind, so schüttelt man die alkoholische Seifenlauge nach dem Verdünnen mit Wasser zwecks Entfernung etwaiger unverseifbarer Substanzen mit Benzol-Äther aus, nimmt nach dem Ansäuern mit Petroläther auf und verfährt weiter wie oben. Die Methode wird an dem Beispiel Kolophonium-Kopal erläutert. C. Grimme.

Manfred Ragg: Zur Chemie der Harztrockner und anderer Metallresinate. (Farben-Ztg. 1913, 19, 309—311, 364—365 und 420—422.) — Wird neutrales Metallresinat durch Schmelzen von Harz mit der molekularen Menge Base (z. B. Kolophonium mit der der bestimmten Säurezahl entsprechenden Menge Kalk) hergestellt, und extrahiert man darauf mit Petroläther, so ergibt die Titration der erhaltenen Lösung oftmals eine erhebliche Menge von freier Harzsäure. Als Erklärungen

für dieses Verhalten kommen nur zwei in Frage; entweder hat das neutrale Resinat aus einer Mischung freier Säure und basischen Salzes bestanden, oder die zur Titration verwendete Lauge bewirkt während der Reaktion eine partielle Spaltung in basisches Salz und freie Säure. Die eingehenden Versuche des Verf.'s bestätigen beide Annahmen, denn es gelang sowohl die Herstellung von basischen Resinaten aus Kolophonium und Oxyd direkt, wie auch aus neutralem Resinat durch Einwirkung von Alkali. Verf. hat so nach näher angegebenem Verfahren basische Resinate des Calciums, Bleis, Zinks und Mangans hergestellt, sowohl mit einem Metall, als auch mit zwei und mehr Metallen. In letzterem Falle kann auch Alkali in das Molekül eintreten. An wohldefinierten basischen Resinaten wurden hergestellt: Kalkresinat, Bleiresinat, 4 Zinkresinate verschiedener Basizität, Mangannatriumresinat, Manganbleiresinat, sowie mehrere Manganresinate verschiedener Basizität.

C. Grimme.

C. Lüdecke: Karnaubawachs. (Seifensieder-Ztg. 1913, 40, 1237—1238, 1274—1275, 1302—1303 u. 1327—1328.) — Karnaubawachs ist seit etwa 50 Jahren im Handel bekannt und erfreut sich ständig wachsender Beliebtheit. Es kommt meistens in recht guter Reinheit vor, da Verfälschungen zu sehr seine Eigenschaften herabsetzen. Eine Ausnahme hiervon würde wohl nur das chinesische Insektenwachs machen, welches jedoch zu teuer ist und so selten vorkommt, daß es als Verfälschungsmittel nicht in Betracht kommt. Verfälschungen mit Paraffin machen sich schon äußerlich durch geringere Sprödigkeit und klebrigen Griff bemerkbar. Auch würde dies eine Erniedrigung der Säurezahl und Verseifungszahl bei gleichbleibender Verhältniszahl zur Folge haben, während Harzzusatz eine Erhöhung der Säurezahl und Erniedrigung der Verhältniszahl bewirken würde. Neuerdings findet sich als Verfälschung Candelillawachs, welches im Handel auch unter der Marke „mexikanisches“ Karnaubawachs segelt. Karnaubawachs scheidet sich in Form von Wachsstaub auf den Blättern der Karnaubapalme ab. Heimat der letzteren sind die Niederungen des Amazonasstromes und seiner Nebenflüsse im nördlichen Teile Brasiliens. Die Blätter werden abgeschnitten, mehrere Tage an der Luft getrocknet, längs durchgerissen und durch Klopfen und Schaben vom Wachs befreit. Der Wachsstaub wird sodann über freiem Feuer oder in Wasser zusammengeschmolzen und bildet dann gelbe bis graue harte Kuchen und Stücke, welche in den Sortierungen „fettgrau, sandgrau, kourantgrau, mittelgelb, primagelb und flor“ gehandelt werden. Für die Wertbestimmung kommt vor allem der Schmelzpunkt in Frage, welcher entweder mit dem Shukoff'schen Apparate oder nach Krämer-Sarnow bestimmt wird. Gleich gute Resultate liefert folgendes Verfahren: Das zu prüfende Karnaubawachs wird vorsichtig in einer halbkugeligen Schale auf dem Wasserbade geschmolzen. In das flüssige Wachs taucht man ein in $\frac{1}{5}$ -Grade eingeteiltes Thermometer mit kugelförmigem Quecksilberbehälter kurz ein, zieht sofort heraus und läßt die Wachsschicht erkalten. Über den unteren Teil des Thermometers bringt man mittels durchlochten Korkes ein so weites Reagensglas, daß die Thermometerkugel von allen Wandungen 1 cm entfernt ist. Das Reagensglas wird in ein geeignetes, dreiviertel mit Wasser gefülltes Becherglas gehängt, worauf man vorsichtig erwärmt. Über 50° soll die Erwärmung nicht mehr als 1° in der Minute betragen. Der Moment, in welchem die Wachsschicht durchsichtig wird und herunterzulaufen beginnt, wird als Schmelzpunkt, das Herunterfallen des Tropfens als Tropfpunkt gerechnet. Der Schmelzpunkt des rohen Karnaubawachses beträgt 83—86°, sein Erstarrungspunkt liegt in der Regel 3° niedriger. Das spez. Gewicht beträgt im Mittel 0,992, das seiner hauptsächlichsten Verfälschungen oder Verwechslungen Paraffin 0,760—0,790, Ceresin 0,830—0,920, Candelillawachs 0,970, Bienenwachs 0,965, Japanwachs 0,960—0,975, Montanwachs 0,920—0,970. Zur Bestimmung des spez. Gewichtes muß das Wachs zunächst durch Lösen in Chloroform und Filtrieren in der Hitze gereinigt werden (ungelöster Rückstand =

Schmutz). Das spez. Gewicht wird nach der Schwimmethode oder mit der Mohr'schen Wage bestimmt. Als wichtigstes Reinheitskriterium kommt neben der Härtebestimmung die Feststellung der Säure- und Verseifungszahl in Frage. Die gereinigte Wachsprobe wird fein gepulvert; 2—2,5 g davon werden in einem scharf neutralisierten Gemisch von 30 ccm Xylol (Siedepunkt 137—140°) oder Benzol (Siedepunkt 80—81°) und 20 ccm 96—98⁰/₁₀₀-igem Alkohol in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem Kühler über kleiner Flamme 10 Minuten lang bis zur vollständigen Lösung erhitzt und nach Zugabe von einigen Tropfen 0,1⁰/₁₀₀-iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge titriert. Hierauf gibt man weitere 25 ccm Lauge hinzu und erhält 1 Stunde im Sieden; dann gibt man durch den Kühler 50 ccm neutralisierten Alkohol hinzu, kocht noch $\frac{1}{4}$ Stunde und titriert heiß bis auf schwaches Rosa mit $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure. Etwa ausgeschiedene Wachsseife wird durch Alkoholzusatz und kurzes Erwärmen in Lösung gebracht, worauf auf Farblos titriert wird. Nun kocht man (nötigenfalls unter nochmaligem Alkoholzusatz) $\frac{1}{4}$ Stunde und behebt eine auftretende Rötung durch erneuten Säurezusatz. Jetzt erst ist der Endpunkt der Titration erreicht. Nachstehend die so erhaltenen Konstanten von Karnaubawachs und einigen Verfälschungsmitteln:

Konstanten	Karnaubawachs	Montanwachs	Candelillawachs	Harz	Japanwachs	Stearinsäure
Säurezahl	6—10	22—36	13—18	146—180	19—24	195—200
Verseifungszahl	70—86	60—84	50—60	168—195	214—224	195—200
Verhältniszahl	7,6—10,7	1,3—1,7	2,3—2,8	0,08—0,15	8,3—10,0	—

Paraffin und Ceresin geben als unverseifbare neutrale Kohlenwasserstoffe keine Säure- und Verseifungszahlen, drücken also diese Kennzahlen des Karnaubawachses erheblich. Zur Berechnung eines solchen Zusatzes dient folgende Gleichung:

$$x = \frac{100 - 100 \cdot EV}{NV}, \text{ wobei } x \text{ die Menge des Zusatzes, } EV = \text{ermittelte Verseifungszahl, } NV = \text{normale Verseifungszahl ist.}$$

Zur quantitativen Bestimmung unverseifbarer Zusätze eignen sich die Methoden von Weinwurm sowie Buisine-Ahrens-Hett nicht besonders; bessere Ergebnisse liefert nachstehendes Verfahren: 5 g Karnaubawachs werden mit 2 g Olein von bekanntem Gehalt an Unverseifbarem, 5 g Natronhydrat, 10 g Wasser und 30 g Spiritus unter Rückfluß 2—3 Stunden schwach gekocht, der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale gespült, eingedunstet, zwecks Überführung des überschüssigen Natronhydrats in Soda mit 2 g Natriumbicarbonat versetzt, mit 20 g ausgeglühtem Sand vermischt und zur Trockne verdampft. Die gepulverte Masse wird mit Petroläther extrahiert und die erhaltene Lösung abgedampft. Beträgt der in Petroläther lösliche Anteil über 55⁰/₁₀₀, so besteht das Mehr (unter Berücksichtigung des Gehaltes des Oleins) aus Paraffin oder Ceresin. Identifizierung durch den Schmelzpunkt. — Karnaubawachs besteht in der Hauptsache aus Cerotinsäuremyricylester, Cerylalkohol, Myricylalkohol und Karnaubasäure neben geringen Mengen freier Cerotinsäure, Oxyssäuren und einem bei 59° schmelzenden Kohlenwasserstoff. Der Hauptwert des Waxes liegt in seinem hohen Härungsvermögen, da bereits ein geringer Zusatz genügt, um den Schmelzpunkt anderer Wachsmassen zu erhöhen. So erhöhen schon 2⁰/₁₀₀ Karnaubawachs den Schmelzpunkt von Hartparaffin (50—52°) um 5⁰/₁₀₀. Auch bewirkt ein Karnaubawachszusatz ein festeres und härteres Gefüge der Wachsmassen. Die Verwendungsmöglichkeiten des Karnaubawachses in der Technik werden eingehend erörtert. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen.

C. Grimme.

M. Ufferbäumer: Traubenkernöl. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse und Harze 1916, **23**, 20—22.)

W. Fahrion: Über Leinölfirniß. (Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1915, **22**, 110—112.)

F. Fritz: Die Verwendung des Linoxyns zu Anstrichzwecken. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse und Harze 1916, **23**, 29—30.)

F. Fritz: Linoxynlösung als Firnisersatz. (Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse und Harze 1916, **23**, 43—45.)

A. Reyehler: Beiträge zur Kenntnis der Seifen. Über das Natriumpalmitat und Cetylsulfosäure. (Ztschr. Chem. u. Ind. Kolloide 1913, **12**, 277—283; Chem. Zentrbl. 1913, II, 491.)

P. Rohland: Die Kolloidchemie und die Seifen- und Parfümfabrikation. (Seifensieder-Ztg. 1913, **40**, 1345—1346; Chem. Zentrbl. 1914, I, 584.)

L. Paul: Über die Beziehungen der hochschmelzenden Harzsäuren zur Hauptkollophoniumsubstanz (K.S.-Säure). (Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1915, **22**, 1—2.)

Kautschuk und Kautschukwaren.

C. Harries: Über die künstlichen Kautschuk-Arten. (2. Abhandlung.) (Liebigs Annalen 1913, **395**, 211—264.) — Verf. beschäftigt sich zunächst mit den Veröffentlichungen verschiedener Forscher, denen gegenüber er insbesondere Prioritätsansprüche geltend macht. — Für den Nachweis der Identität von natürlichem und künstlichem Kautschuk haben die bisherigen Versuche zur Darstellung von Nitrosit, Bromid und Diozonid und Vergleichung dieser Abkömmlinge oder ihrer Verbindungen nicht zum Ziele geführt. Befriedigende Ergebnisse wurden erhalten mit der Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide und Dioxozonide im Verein mit der quantitativen Ermittlung der Spaltungsprodukte. Es wurde festgestellt, daß die Spaltungsgeschwindigkeit des Diozonids des natürlichen Kautschuks gleich derjenigen eines durch Autopolymerisation aus Isopren erhaltenen Präparates ist. Der unter Zusatz von Eisessig polymerisierte Kautschuk zeigt kleine Abweichungen, während die Guttapercha wieder mit dem natürlichen Kautschuk übereinstimmt. Eine etwas größere, aber immer noch nicht sehr bedeutende Abweichung weist der Piperylenkautschuk auf, der bei der Zersetzung seines Ozonids vom Isoprenkautschuk ganz verschiedene Spaltungsprodukte liefert. Ganz verschieden ist die Zersetzungskurve des mittels Natriums aus Isopren erhaltenen Kautschuks, wie auch diejenige des Natriumbutadienkautschuks völlig von der des normalen Butadienkautschuks, durch Wärmepolymerisation gewonnen, abweicht. Sind die Natriumkautschuke durch Umfällen aus Benzol gereinigt worden, so liefern ihre Ozonide keine Spur von Succinaldehyd oder Lävulinaldehyd bei der Zersetzung mit Wasser. Der künstliche normale Isoprenkautschuk bildet wie der natürliche Kautschuk durch Anlagerung von 2 Molekülen O_3 ein Diozonid und durch Anlagerung von 2 Molekülen O_4 ein Dioxozonid. Zuerst wird immer das Diozonid gebildet, beim längeren Ozonisieren wird dieses weiter zum Dioxozonid oxydiert. Auch der Natriumisoprenkautschuk scheint Ozonide und Oxozonide, wenn auch viel schwieriger zu liefern. Die Diozonide und Dioxozonide zeigen bei der Spaltung sehr ähnliche Zersetzungskurven, unterscheiden sich aber insofern von einander, als die ersten mehr Aldehyd, die letzten mehr Säure liefern. Hierauf sind die Unterschiede zurückzuführen, die bei der quantitativen Bestimmung oft bei Kautschukmustern derselben Herkunft festgestellt worden sind. Es kommt sehr darauf an, wie lange ozonisiert wird und wie stark die Ozonströme sind. Auch die Bildung verschiedener Mengen des Lävulinaldehyddiperoxyds bei der Spaltung anscheinend gleich bereiteter Ozonide des Kautschuks scheint nur von der größeren oder geringeren Beimengung der Dioxozonide in dem Diozonid herzuführen. Aus reinem Diozonid erhält man nur wenig, aus Dioxozonid aber sehr viel von dieser Verbindung, manchmal statt der Lävulinsäure nur Peroxyd. Bei einigen afrikanischen (Kongo-) Kautschukarten wurden aber Diozonide erhalten, die sich in