bei böiger Luft vermieden. Ferner wird ein Nadelkompaß durch die Eisenmassen des Motors stark beeinflußt. Der Erdinducktionskompaß dagegen ist weit hinten, fern vom Motor eingebaut, und der Pilot braucht nur den ruhigen Gang einer Nadel auf einem großen vertikalen Zifferblatt zu beobachten. Alle für Fernflüge bestimmten Apparate werden denn auch heute mit diesem Kompaß ausgerüstet.

Die Wachse als Rohstoff in der Technik.

Von Dr. Aug. Jungblut, Dipl.-Ing., Luxemburg. *)

Die Wachse sind Gemische von Estern hochmolekularer Fettsäuren (Cerotinsäure, Palmitinsäure, Montansäure, u. a.) mit hochmolekularen einwertigen Alkoholen (Cetyl-, Ceryl-, Myricylalkohol, u. a.), enthalten aber meist daneben freie Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe. Sie unterscheiden sich also in chemischer Hinsicht ganz und gar von den ihnen physikalisch ähnlichen hochmolekularen festen Kohlenwasserstoffen (Paraffin, Ceresin, Ozokerit [Erdwachs], Naturasphalt), von den festen freien Fettsäuren (Stearin), als auch von den Fettarten. Diese sind Glyceride, d. h. Glycerinester, Verbindungen von je 1 Mol des dreibasischen Alkohols Glycerin mit je 3 Mol hochmolekularer Fettsäure. Es gibt Wachse tierischen, pflanzlichen und mineralischen Ursprungs.

Die Industrie verarbeitet alljährlich gewaltige Mengen von Wachsen aller Arten zur Kerzenfabrikation, zu Schuh- und Lederputzmitteln, Parkettbohnermassen, Schmiermitteln, Salben, Seifen, zu Formmassen, zu Imprägnier- und Isoliermassen im elektr. Apparatebau, in der chem. Industrie zu den verschiedenartigsten Zwecken, in der Sprengstoffindustrie zum Wasserdichtmachen, in der Lebensmittelindustrie zum Konservieren (z. B. von Obst, durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin zwecks Abhalten der Luft), u. s. w.

Wir wollen kurz die Eigenschaften, Gewinnung und Herkunft der wichtigsten Wachse betrachten.

1. Animalische Wachsarten.

BIENENWACHS.

Das Wachs «par excellence» ist das *Bienenwachs.* Es wird von der in der ganzen Welt in verschiedenen Arten verbreiteten Insektenfamilie der Bienen hervorgebracht, und stellt ein Absonderungsprodukt dar, welches als Baustoff der Honigzellen ge-

*) Nachstehende Beschreibung ist als Erläuterung gedacht zu einer Reihe von Demonstrationsvorträgen, die Verf. während des Wintersemesters 1926—1927 in den Montagssitzungen des V. L. N. gehalten hat.

braucht wird. Die Frage, ob das Wachs in der von den Bienen genossenen Nahrung bereits vorgebildet ist, oder ob es erst durch die Verdauungsvorgänge entsteht, ist noch offen. Zur Gewinnung des Honigs und des Wachses werden die Wachsscheiben aus dem Bienenstock herausgenommen, zerbrochen, der Honig auszentrifugiert und die Rückstände mehrmals mit Wasser ausgekocht. Das Wachs schwimmt obenauf und wird durch Leinwandfilter in Formen geseiht, wo es zu den sog. Wachskuchen oder Wachsbroten, die oft bis zu 100 kg Gewicht haben, erstarrt. Meist reinigt man noch einmal durch Umschmelzen und Absitzenlassen. Heute werden die Rückstände meist mit Benzin extrahiert.

Das Bienenwachs zeigt je nach der Herkunft gelbe-rote-braune Farbe, es hat einen charakteristischen, angenehmen Geruch und Geschmack; es hat krystallinische Struktur und muschelichen Bruch. Bei niederer Temperatur ist es spröde, bei Handwärme aber erweicht es, wird knetbar und plastisch. Es ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; von heißem Alkohol jedoch wird es aufgelöst, die Lösung scheidet beim Erkalten den größten Teil wieder krystallinisch ab (Cerotinsäurekrystalle). Gute Lösungsmittel für Wachs sind Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzin, Benzol, Terpentinöl, u. a. Bei Anwendung genügender Mengen von Lösungsmittel wird dasselbe klar gelöst, bei ungenügender Menge jedoch entstehen flüssige bis feste Emulsionen, Salben. Die Eigenschaft, mit Lösungsmitteln und wie wir sehen werden, mit wässerigen Alkalien nach der Verseifung, haltbare Emulisonen zu bilden, und sogar größere Mengen anderer Wachse und Fette in Suspension zu halten, wird in weitgehendem Maße in der Putzmittelindustrie ausgenutzt. Mit Fetten und Oelen läßt sich das Wachs in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Das spez. Gew. des Bienenwachses ist 0,965—0,972 (es schwimmt also auf Wasser), der Schmelzpunkt 62—66°, je nach Herkunft und Reinheit. Bei hoher Temperatur tritt Zersetzung ein, die trockene Destillation liefert olefinische Kohlenwasserstoffe und einen sauerstoffhaltigen Körper der Zusammensetzung: $C_7 H_{14} O_2$.

Das Bienenwachs ist im Wesentlichen ein Gemenge von ca. 13% freier roher Cerotinsäure ($C_{25} H_{51} . COOH$), ca. 81 % Myricin, (Palmitinsäure-Myricylester, $C_{15} H_{31} . COO . C_{30} H_{61}$), neben 6 % hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Wegen des hohen Gehaltes an freier Fettsäure und leicht spaltbaren Estern läßt sich das Bienenwachs leicht mit kaustischen und kohlensauren Alkalien verseifen. Es genügt, in das geschmolzene Wachs eine heiße Lösung von Soda oder Pottasche einzurühren, um eine haltbare Emulsion zu erzielen. Diese Emulsionen sind sogar imstande größere Mengen von geschmolzenen oder gelösten Fetten, Wachsen oder

Paraffin, Ceresin, u. dergl., unter Beibehaltung der Salbenform, aufzunehmen.

Die europäischen Wachsarten (deutsches, französisches, russisches, griechisches, portugiesisches Wachs) stehen zwar qualitativ höher als die überseeischen Arten, doch genügt deren Produktion längst nicht, um den Bedarf der Industrie zu befriedigen. In den westeuropäischen Industrieländern wird massenhaft afrikanisches Wachs verarbeitet; die besten Sorten sind das helle und wohlriechende Benguella- und das abessynische Wachs, während das in großen Mengen eingeführte Congowachs von dunklerer Färbung ist.

Das Bienenwachs findet vielfach Anwendung im gebleichten Zustande (Kerzen, weiße Putzmittel). Die beste Methode der Wachsbleiche ist noch heute die natürliche Sonnenbleiche, welche die Struktur des Wachsmoleküls am wenigsten angreift, während die neueren chemischen und physikalischen Methoden (Schwefelsäureverfahren, ultraviolette Bestrahlung), die Eigenschaften des Wachses im ungünstigen Sinne beeinflussen (ranziger Geruch, Herabsetzung des Schmelzpunktes, Bröcklichwerden, aber Erhöhung der Härte). Das gebleichte Bienenwachs wird sehr oft mit Paraffin und Stearin verfälscht, denen zur Erhöhung des Schmelzpunkts Carnaubawachs zugesetzt ist.

Auch gelbes Wachs unterliegt vielfachen Fälschungen, indem bis zu 50 % Ceresin, Paraffin, Talg, Harz usw., selbst Sand und Wasser zugesetzt werden. Grobe Verfälschungen sind für den Fachmann leicht zu erkennen, an der Herabsetzung des Schmelzpunktes, des spez. Gewichtes, an den Veränderungen des Geruches, der Konsistenz, usw., während geringere Zusätze — deren Beigabe durch Stearin und Carnaubawachs korrigiert ist — selbst dem Chemiker leicht entgehen.

SCHELLACKWACHS.

Ein weiteres animalisches Wachs, das erst in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen hat, ist das *Schellackwachs.* Der Rohschellack ist bekanntlich das Erzeugnis eines ost-indischen Insektes, der Schildlaus «Coccus lacca». Dieses Insekt sticht in die Zweige einer Reihe verschiedener baumartiger Gewächse Oeffnungen zwecks Ablage seiner Eier. An der Einstichstelle sondert das Insekt einen eigentümlichen Stoff, den Lackstoff, lack dye, ab, der zusammen mit dem von der Pflanze als Reaktion ausgeschiedenen Harz und Wachs den Stocklack, Rohschellack darstellt. Inmitten dieser Masse entwickelt sich das junge Insekt und bohrt sich später aus derselben hervor ans Tageslicht. Diese Harzkruste wird durch Extraktion mit Alkohol oder durch Behandlung mit schwachen Alkalien auf Schellack verarbeitet, das im Rohprodukt vorhandene

Wachs wird abfiltriert und gereinigt. Trotzdem im Rohprodukt nur 5—7 % Wachs vorhanden sind, lohnt sich dessen Abscheidung und Gewinnung, da der Schellack erst durch diese Behandlung klar löslich wird, an Glanzkraft und dadurch an Wert gewinnt.

Das Schellackwachs ist von schokoladenbrauner Farbe, sehr hart und hochschmelzend (85—90°). Es hat muscheligen, etwas körnigen Bruch von brauner Farbe, an geschmolzenen, einer glatten Fläche der Form anliegenden Partien jedoch weist es starken Glanz auf, zeigt überhaupt eine große Polierfähigkeit.

Das Schellackwachs verhält sich in chemischer Hinsicht dem Bienenwachs ähnlich: es löst sich in denselben Flüssigkeiten wie dieses, bildet Emulsionen und Salben, läßt sich mit Alkali verseifen. Charakteristisch und sehr geschätzt am Schellackwachs ist dessen Eigenschaft, den damit (selbst in Mischung mit andern Wachsen) hergestellten Salben und Seifen, an der Oberfläche einen schönen Hochglanz zu verleihen. Da das Schellackwachs ziemlich selten und begehrt ist, wird es meist gebleicht und mit Paraffin oder Ceresin verschnitten. Unverfälschtes Wachs ist im Handel selten. (Schmelzpunkt etwa 73°.)

CHINESISCHES INSEKTENWACHS.

Das sog. *Chinesische Insektenwachs* oder *Baumwachs*, von einer Schildlausart auf den Zweigen der chinesischen Esche abgelagert, ist ein wertvolles, hartes, bei 80—81° schmelzendes Wachs von weißer Farbe, in der Hauptsache Cerotinsäure—Cerylester: $C_{25}H_{51} . COO . C_{26}H_{53}$. Es hat in unseren Gegenden keine technische Bedeutung. Auch durch Auskochen der Tierleiber selbst verschiedener europäischer Schildlausarten, läßt sich ein Wachs gewinnen, doch haben die Versuche noch kein praktisches Resultat ergeben.

SPERMACET.

Das *Spermacet* oder *Walrat* findet sich in der Schädelhöhle des Potwalfisches und anderer Delphinarten, in Mischung mit dem Walratöl. Nach dem Tode der Tiere scheiden sich die festen Teile ab und können abgepreßt werden, eine weitere Reinigung erfolgt durch Behandeln mit Alkali. Das Walratöl wie der Walrat selbst, gehören zu den Wachsen, nicht zu den Fetten, denn sie stellen keine Glyceride, sondern Ester einwertiger Alkohole dar, in der Hauptsache Cetin = Palmitinsäure-Cetylester, $C_{15}H_{31} - COO\,C_{16}H_{33}$. Sie erzeugen auf Papier keine Fettflecke. Der Schmelzpunkt schwankt je nach Herkunft und Reinheit von 43—50°. Verwendung findet das Spermacet in der Pharmaceutik und in der kosmetischen Industrie.

2. Vegetabilische Wachsarten.

CARNAUBAWACHS.

Viele Pflanzen erzeugen an der Oberfläche der Blätter, der Blüten und Früchte, usw., dünne Schichten von wachsähnlichen Körpern, welche als Schutzüberzüge gegen Atmosphärilien, gegen Verdunstung oder gegen Insektenfraß zu deuten sind. Nicht zu verwechseln hiermit sind die im Innern der Zellen aufgespeicherten Fette und Oele, die als Reservestoffe dienen. Die Härte, der Schmelzpunkt und das spez. Gewicht der vegetabilischen Wachse sind meist höher als beim Bienenwachs. Das technisch wertvollste Pflanzenwachs ist das brasilianische *Carnaubawachs*. Es findet sich als Ablagerung auf den jungen Blättern der Carnaubapalme, Copernicia cerifera. Die Blätter werden abgeschnitten, zum Trocknen auf Haufen gelagert und das Wachs durch Klopfen mit einem Stock losgelöst. Man erhält so ein grauweißes Pulver, welches über freiem Feuer oder in siedendem Wasser umgeschmolzen wird.

Das so gewonnene rohe Carnaubawachs (Jahresproduktion etwa 5 Mill. Kg.) bildet Bruchstücke von gelblicher, grauer, grünlicher bis brauner Farbe. Es ist sehr hart, läßt sich kaum mit dem Fingernagel ritzen, erweicht nicht bei Handwärme, ist aber im Unterschied zu andern Wachsarten sehr bröcklich und spröde und läßt sich pulverisieren. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur geruch- und geschmacklos, nimmt aber beim Schmelzen einen charakteristischen, gewürzhaften, heuähnlichen, selbst in Mischung mit andern Wachsen erkennbaren Geruch an. Die Dichte ist 0,999, also beinahe die des Wassers, der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°. Es löst sich in den bekannten Flüssigkeiten auf, bildet aber keine homogenen Salben, sondern körnige Massen. Wegen dieser geringen Bindefähigkeit kann das Carnaubawachs nur in Mischung mit weicheren Wachsen zu Putzmitteln verarbeitet werden. Seine Glanzkraft ist sehr groß und teilt sich den damit hergestellten Wachsmischungen mit.

Das Carnaubawachs besteht aus Cerotinsäure-Myricylester, $C_{25}H_{51}.COOC_{30}H_{61}$, etwas freier Cerotinsäure, $C_{25}H_{51}.COOH$, neben wenig Myricyläther und Verunreinigungen. Der Myricylalkohol (Melissylalkohol) kann durch Verseifung gewonnen werden ,seine Menge beträgt etwa 30 %. Das Wachs ist leicht, wenn auch unvollkommen, verseifbar und bildet haltbare wässrige Emulsionen, namentlich unter Zuhilfenahme von Seifen. Es läßt sich nur in Mischung mit Paraffin bleichen, also gewissermaßen in verdünntem Zustande. Man schmilzt es zu diesem Zwecke mit ungefähr der gleichen Menge Paraffin zusammen und behandelt mit Entfärbepulver; die Sonnenbleiche führt nicht zum Ziel. Gebleichtes Carnaubawachs ist also immer paraffinhaltig. Es ist viel

weicher als das rohe Wachs, schmilzt niedriger (70—75°), hat einen großen Teil seiner Glanzkraft eingebüßt und besitzt eigentlich nur mehr Vorzüge bei der Herstellung weißer oder heller Putzcrêmes, und ev. noch zur Herstellung von Kompisitionskerzen, als Ersatz für weißes Bienenwachs. Die Rückstände der Carnaubawachsgewinnung sowie der Bleichereien bilden in Mischung mit Paraffin einen Handelsartikel unter der Bezeichnung: Carnaubarückstände. Deren Verwendung bietet keinerlei Vorteile.

CANDILLAWACHS.

Ein anderes sehr wertvolles Pflanzenwachs ist das von einer mexikanischen Gräserart stammende *Candelilla-* oder *Candillawachs.* Es gleicht in seinem Äußern wie auch in seinen sonstigen Eigenschaften ganz dem Carnaubawachs, gibt hohen Glanz und hat einen sehr hohen Schmelzpunkt (bis 92°). In der westeuropäischen Industrie spielt es jedoch keine wesentliche Rolle. Dies gilt ebenfalls für verschiedene andere tropische Pflanzenwachse, z. B. das *Palmwachs* (Schm. über 100°), *Okubawachs, Myricawachs,* u. a.

JAPANWACHS.

Hingegen hat das sog. *Japanwachs* eine große techn. Bedeutung, obschon es kein eigentliches Wachs, sondern ein Pflanzenfett darstellt. Es ist in der Hauptsache Palmitin, d. h. palmitinsaures Glycerin, $(C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5$, eine Art Talg. Dasselbe findet sich in den Samenzellen mehrerer japanischer Sumacharten (Rhus succedana, rhus vernifera, rhus silvestra) und wird durch Auspressen gewonnen, neuerdings auch durch Extraktion mit Aether oder Schwefelkohlenstoff.

Das Japanwachs ist von weißer Farbe, die beim Lagern nachdunkelt; an der Luft bildet sich ein weißer Ueberflug von Palmitinsäure. Das Wachs hat schwach ranzigen Geruch und Geschmack, ist etwas härter als Talg, läßt sich brechen, die Schnittfläche ist wachsglänzend; es ist bei Handwärme knetbar und ähnelt überhaupt äußerlich dem weißen Bienenwachs. Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 42 und 55°, das spez. Gewicht ist 1,1, also etwas schwerer als Wasser.

Wegen seiner fettartigen Zusammensetzung und des Gehaltes an freier Fettsäure ist das Japanwachs sehr leicht verseifbar, auch in Verdünnung mit anderen Wachsen. Es bildet mit wäßrigen Alkalien sehr haltbare Emulsionen, Seifen, und ist wegen dieser Eigenschaft sehr geschätzt. Verfälschungen kommen vor mit Paraffin oder Talg, und sonderbarer Weise mit Stärke, die sich im gequollenen Zustande mit dem Wachs emulgiert.

3. Mineralische Wachsarten.

MONTANWACHS.

Unter den aus dem Mineralreiche stammenden Wachsarten verdient das aus der Braunkohle gewonnene *Montanwachs* an erster Stelle erwähnt zu werden. Dies ist (im gereinigten Zustande) ein echtes Wachs, d. h. ein Gemisch glycerinfreier Ester von hochmolekularen Fettsäuren mit hochmolekularen einwertigen Alkoholen, neben etwa 60 % freier Montansäure: $C_{28}H_{57}.COOH$, (eine gut kristallisierende, hochmolekulare, einbasische Fettsäure, nahe an 100° schmelzend), und hochmolekularen Alkoholen und Ketonen. Es ist in der Braunkohle bereits vorgebildet. Über seine Entstehung kann man sich der kürzlich von Prof. Franz Fischer in der Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Essen (1927) vertretenen Ansicht anschliessen: daß bei dem Verkohlungsprozeß des Holzes zu (in diesem Falle) Braunkohle, die Kohlesubstanz selbst aus der Holz- (Lignin-)substanz durch Kondensationsreaktionen zu cyklischen Verbindungen, entstanden sei, die Bitumensubstanz hingegen durch biologische Vorgänge aus den früheren Harzen und Wachsen, sowie den stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen des Holzes gebildet worden sei. Demnach wäre das Montanwachs ein fossiles, echtes vegetabilisches Wachs.

Das rohe Montanwachs (Braunkohlenbitumen, Montanpech) wird in größtem Maßstabe durch Extraktion mit (meist) Benzol oder Benzin in Soxlethapparaten aus verschiedenen Arten von Braunkohle gewonnen. Der Bitumengehalt der Kohle schwankt zwischen 3 und 30 %, die Extraktion lohnt sich jedoch erst bei Gehalten über 10 %, auf trockenes Ausgangsmaterial berechnet. Die durchschnittlich 50 % betragende Grubenfeuchtigkeit der Braunkohle wird bei den meisten der heute üblichen Extraktionsverfahren vorher entfernt. Es ist beachtenswert, daß die Benzolextraktion bessere Ausbeuten liefert als das Benzinverfahren, dafür aber eine dunklere Ware. Dies rührt daher, daß Benzol und seine Homologen reichliche Mengen der stark färbenden cyklischen Bitumenstoffe aufnehmen, während diese in Benzin fast unlöslich sind. Die Gesamtmenge des in den Braunkohlen vorhandenen Bitumens läßt sich nur durch Extraktion unter Druck und bei erhöhter Temperatur gewinnen (6 At., 260 °). Doch ist der Verwendbarkeit dieses Verfahrens eine Grenze gezogen, da durch die vollständige Entbituminierung die Rückstände sich nur schwierig zur Brikettierung eignen.

Das rohe Montanwachs ist eine braunschwarze, harte, splittrige und nicht plastische, geruchlose Masse, deren Schmelzpunkt

zwischen 82 und 86° (meist bei 84°) liegt; das spez. Gew. ist (nach Verf.) je nach Reinheit 1.025—1.053 (15°), es sinkt also in Wasser unter. Der Bruch ist muschelig, je nach Herkunft erdigmatt oder schwarz-glänzend. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt macht sich ein unangenehmer, asphaltartiger Geruch bemerkbar; bei stärkerem Erhitzen bilden sich unter Zersetzung paraffin-ähnliche Massen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur unvollständig löslich, bildet mit zur Lösung ungenügenden Mengen Flüssigkeit keine glatten Salben, sondern körnige Massen. Es läßt sich nur unvollständig verseifen, die Menge des Unverseifbaren beträgt etwa 30 %. Trotzdem lassen sich mit Rohmontanwachs sehr schöne, haltbare wäßrige Emulsionen herstellen, wenn man beim Verseifen (z. B. mit heißer Pottaschelösung) ungefähr ein Zehntel der Wachsmenge an Colofonium zugibt. Diese Seife nimmt dann sogar noch eine größere Menge Paraffin auf. Eine solche, zu einer homogenen Salbe erstarrende Emulsion besteht z. B. aus: 15 % Montanwachs roh, 1,5 % Colofonium, 4% Paraffin, 1,5 % Pottasche und 78 % siedendem Wasser. Die Emulsion trennt sich sogar beim Kochen nicht und läßt sich mit Anilinfarben beliebig färben.

Das ganze Verhalten des Rohmontanwachses deutet darauf hin, daß es keinen einheitlichen Körper darstellt: in der Tat enthält es nach neueren Untersuchungen — und in Übereinstimmung mit seiner Entstehungsart — 2 Hauptbestandteile, die eigentlichen Wachsstoffe und daneben etwa 25 % harzartige Anteile und Schwefelverbindungen, dazu noch viel mineralische Verunreinigungen aus der Braunkohle. Obschon das Rohbitumen an sich, ein für die meisten Zwecke wo auf helle Farbe kein Wert gelegt wird, — so dunkle Schuhputzmittel, Kabel- und Phonographenwachs —, sehr brauchbares Ausgangsmäterial darstellt und einen stark gefragten Handelsartikel bildet, ließen sich dessen Anwendungen noch vielfach vermehren, wenn es gelänge, dasselbe auf eine rationelle Weise zu reinigen und zu bleichen. Es könnte so leicht den wertvolleren gebleichten Bienen- und Carnaubawachsen eine scharfe Konkurrenz entstehen, da Rohmontanwachs in fast unbegrenzter Menge produziert werden kann. Leider ist dessen Wachsanteil ein sehr zersetzlicher, seine Verunreinigung aber ein sehr stabiler Körper. Nach vielen Mißerfolgen ist man dazu übergegangen, zwecks Reinigung und Aufhellung der Farbe, mit Wasserdampf zu destillieren; trotz eintretender Zersetzungen behält das gereinigte Wachs gute Eigenschaften. Andere Firmen behandeln nach Paraffinzusatz mit Salpeter- und Schwefelsäure, und nachträglich mit Entfärbepulvern, oder pressen unter Zusatz von Benzin. Man hat jedoch immer mit großen Substanzverlusten zu

rechnen, die Reinigungskosten sind sehr hoch; das Endprodukt bleibt stets noch gelblich, hat einen sehr unangenehmen, petroleumartigen Geruch, der Schmelzpunkt ist erniedrigt und der Anteil des Unverseifbaren vermehrt.

PARAFFIN.

Neben dem Montanwachs spielt in der Industrie das ebenfalls aus Braunkohle zu gewinnende *Paraffin* eine wichtige Rolle. Paraffin ist jedoch kein echtes Wachs, sondern ein krystallinisches Gemisch hochmolekularer, gesättigter fester Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}, etwa von C_{16}—C_{30}; es besteht zu rund 40 % aus den Körpern: $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{28}H_{58}$, und enthält 85—86% C und 14—15% H.

Das Paraffin ist ein sehr stabiler Körper, der bei der pyrogenen Zersetzung aus dem primären Bitumen der Braunkohle, des Oelschiefers, der Wachse im Allgemeinen, sowie sonstiger hochmolekularer Verbindungen des Erdöls, Naturasphalts, Ozokerits, usw., entsteht. Es ist in den meisten Fällen also nicht als solches vorhanden (wie wir beim Montanwachs gesehen haben, lassen sich oft durch Lösungsmittel die ursprünglichen Verbindungen noch direkt ausziehen), sondern entsteht als Endprodukt verschiedener Zersetzungsreaktionen.

Das Paraffin wurde zuerst im Jahre 1830 von Reichenbach aus Holzteer isoliert; da aber die aus diesem zu gewinnende Menge an Paraffin nur gering war, fand es keine Beachtung, bis es 20 Jahre später von J. Young in Schottland durch Verschwelung der dortigen Oelschiefer in größerem Maßstabe produziert und hauptsächlich als Kerzenmaterial verarbeitet wurde. Gegen 1860 entstanden in Sachsen-Thüringen die ähnlichen Braunkohlenschwelereien, die ebenfalls große Mengen von Paraffin aus dem anfallenden Teer lieferten. (Die heute noch zur Verfügung stehenden Braunkohlenqualitäten ergeben etwa 5—10 % der Einsatzmenge an Teer.) Auch der Steinkohlenteer enthält geringe Paraffinmengen.

Die Oelschiefer- und Braunkohlenteere bestehen in der Hauptsache aus flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, die durch fraktionnierte Destillation in Mineralöle und Paraffinmasse zerlegt werden. Letztere, eine braune, teigige Masse, wird mit Schwefelsäure gereinigt und das Paraffin durch Abkühlung auskrystallisieren gelassen. Die Krystallmasse wird abgepresst und gereinigt und liefert das «Hartparaffin»; das Ablaufende wird nochmals abgekühlt und gepreßt und ergibt das minderwertigere «Weichparaffin».

Heute noch spielt die Paraffinerzeugung aus Oelschiefer und Braunkohle eine große Rolle, obschon sie durch die inzwischen hinzugekommene Produktion aus Erdölen weit überflügelt wurde. Alle rohen Erdöle (welche bekanntlich größtenteils aus Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe: Methane, C_nH_{2n+2}, Olefine, C_nH_{2n}, sowie Naphtenen, C_nH_{2n}, bestehen, die selbst als Zersetzungsprodukte organischer Substanz aufzufassen sind), enthalten Paraffin — das ja auch in die Methanreihe gehört — in wechselnden Mengen: amerikanisches Erdöl 1—3%, Bakuöle 0,5%, galizische Oele 5, selbst 10%.

Die bei der Erdölraffination abgetrennten Schmierölfraktionen, d. h. die über 350° siedenden Anteile, («Paraffinöl», techn. Bezeichnung, nicht zu verwechseln mit dem «Paraffinöl, paraff. liquidum, der Pharmakopoe, welches die flüssigen Anteile der Methan- oder Paraffinreihe darstellt,) werden einer nochmaligen Destillation unter Einleiten von Wasserdampf und Zuhilfenahme von Vacuum unterzogen. Das Destillat enthält (je nach Herkunft mehr oder weniger) Paraffin, das aus dem Schmieröl entfernt werden muß. Dies geschieht in Kühlanlagen, in denen man das Paraffin bei Temperaturen unter —15° ausfrieren läßt. Die auskrystallisierte «Paraffinmasse» wird in Filterpressen vom Oel befreit. Oft werden diese Pressen zur direkten Gewinnung von «Hartparaffin» mit Wasser angewärmt, wodurch die Oele zusammen mit den niedrig schmelzenden Paraffinanteilen abgepreßt werden. Die ablaufende Flüssigkeit wird nochmal abgekühlt und «Weichparaffin gewonnen. Die Presskuchen enthalten noch Oel; diese Reste werden nach dem sog. Schwitzverfahren entfernt. Die Paraffinplatten werden auf Siebe gelegt und langsam mit Luft — andere Verfahren benutzen warmes Wasser — angewärmt; die Oele schwitzen heraus und können abtropfen. Das gewonnene Paraffin wird zum Schluß mittelst Heißfiltration durch Entfärbemittel (Fullererde) nachgereinigt. Alle beschriebenen Verfahren werden auch kombiniert angewandt.

Man kann die Weltproduktion an Paraffin auf 250 000 Tonnen jährl. schätzen.

Paraffin im handelsüblichen, gereinigten Zustande, stellt eine farblose, mehr oder weniger weiße, durchscheinende, wachsähnliche, kompakte oder blättrig krystallinische Masse dar, die in der Kälte weder Geruch noch Geschmack aufweist. Das Material fühlt sich schlüpfrig, aber nicht fettig an, erweicht bei Handwärme und läßt sich dann kneten. Das spez. Gewicht beträgt 0,875—0,915. Es schmilzt je nach Zusammensetzung zwischen 40 und 56° (Weichparaffin) oder von 56—76° (Hartparaffin) zu einer klaren, wasserhellen Flüssigkeit, die einen schwachen, an Petroleum erin-

nernden Geruch besitzt. Es ist vollständig unverseifbar, überhaupt ein sehr beständiger Körper, der unter gewöhnlichen Bedingungen von den meisten chemischen Agenzien nicht angegriffen wird: parum affinis. Es ist in den meisten organischen Flüssigkeiten löslich, sehr wenig dagegen in Alkohol; in Wasser und wässrigen Flüssigkeiten ist es ganz unlöslich und gibt an dieselben weder Geruch noch Geschmack ab. Es eignet sich daher zum Imprägnieren von Holz- und Pappegefäßen, die mit wässerigen Flüssigkeiten, konservierten Lebensmitteln, u. dergl. gefüllt werden sollen, und allgemein zum Abdichten und zur Herstellung luftabschließender Verpackungen.

Das Paraffin ist ein vorzügliches elektrisches Isoliermaterial und findet zu diesem Zweck ausgedehnte Verwendung, zur Imprägnierung von Leitungsdrähten, Schalterapparaten, Batterien, usw. Es mischt sich mit Wachsen und Fetten in jedem Verhältnis, besitzt ziemlich gute Politurfähigkeit und bildet einen wichtigen Rohstoff der Putzmittel- und Bohnermassenfabrikation (meist 50/52er Ware, nach dem Schmelzpunkt bezeichnet). Wegen seiner guten Brennfähigkeit und leichten, sauberen Verarbeitung wird das Hartparaffin neben dem Stearin massenhaft als Kerzenmaterial verbraucht, wobei man Wert auf möglichst hohen Schmelzpunkt legt. Leider hat es die unangenehme Eigenschaft, bereits unter dem Schmelzpunkt zu erweichen, die reinen Paraffinkerzen verbiegen sich beim Brennen. Man sucht diesem Nachteil in den sog. Kompositionskerzen durch Zusatz von Stearinsäure entgegen zu wirken: der Erweichungspunkt wird erhöht, ohne daß aber der Schmelzpunkt verändert würde; außerdem verlieren die Kerzen etwas von dem unbeliebten glasigen Aussehen. (Reine Stearin oder Wachskerzen sind allerdings besser, dafür auch wesentlich teurer als Paraffinkerzen.) Die billigeren Weichparaffine werden zum Tränken von Zündhölzern, Zündschnüren, für Wachsfäden, zum Appretieren von Geweben, zum Wachsen von Papier, Leder, Garn, für Kabelisolierung, zum Abdichten von Flaschen und Konservenbüchsen, Patronen, usw. verwandt.

OZOKERIT.

Auch das *Erdwachs* oder *Ozokerit* besteht aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}, sog. «Protoparaffinen», die zum Unterschied mit den krystallinischen «Pyroparaffinen» des technischen Paraffins amorpher Natur, jedoch isomer mit denselben sind. Es findet sich hauptsächlich in Ostgalizien, Rumänien, im Kaukasus, und wird in primitiver Weise bergmännisch gefördert (etwa 2500 Tonnen jährl.). Es ist ein fossiles Wachs, wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt tierischer Kadaver, aus

früheren geologischen Perioden stammend und mit den Erdölbildungen verwandt. Es ist in seinen Lagern jedoch nicht von Erdöl begleitet, sondern sehr oft von unter hohem Druck stehenden Erdgasen (Methan), die beim Anbrechen einer Ader großen Schaden anstiften können.

Das Rohozokerit hat gelbe, grünliche, bis schwarze Farbe in allen Spielarten, sehr verschiedene Härte und Schmelzpunkt (55—90°, gute schwarze Handelsware 71°). Das geförderte Wachs wird, um anhaftendes Erdreich zu entfernen, trocken oder auf Wasser geschmolzen und absitzen gelassen. Aufhellung der Farbe und Trennung von den beigemischten Harzen und Asphalten erfolgt durch Schmelzen und Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure bei 140—180°. Für weiße Ware ist eine Wiederholung der Operation und Filtration durch Entfärbemittel (Schwärze, neuerdings «Tonsil») nötig. Die Reinigungsarbeit ist sehr verlustreich und ruft Zersetzungen hervor (Umwandlung in Paraffin), welche die Qualität des Ozokerits herabmindern.

Gelbe und weiße Ozokerite werden meist unter der Bezeichnung *Ceresin* gehandelt. Letzteres enthält aber oft größere oder geringere Mengen Paraffin beigemischt, sogar bloßes gefärbtes Paraffin wird als «Ceresin» verkauft.

Die helleren Sorten Ozokerit und das unverfälschte Ceresin gleichen in physikalischer Hinsicht stark dem Bienenwachs: Schmelzpunkt, Härte, Farbe, Löslichkeit, faserige Struktur, Knetbarkeit bei Handwärme sind fast identisch; der Geruch des Ozokerits ist hingegen beim Schmelzen unangenehm petrolartig, es ist gänzlich unverseifbar. In chemischer Hinsicht aber besteht gar kein Zusammenhang mit den echten Wachsen, sondern das Ozokerit gehört mit dem Paraffin zusammen in eine Gruppe, mit dem es isomer ist und in welches es beim Erhitzen übergeht. Es ist aber im Gegensatz zu diesem undurchsichtig weiß und weicher, trotz höherem Schmelzpunkt; ebenso ist das spez. Gewicht mit 0,920 etwas höher als beim Paraffin.

Das Ozokerit findet roh Verwendung zu dunkeln Wachsmischungen für Schuhputzmittel, im gereinigten Zustande (Ceresin) als Zusatz und bester Ersatz für Bienenwachs zu Kerzen, Parkettbohnermassen, künstliche Bienenwaben, zu Modellierwachs, u. dergl. Früher stellte man aus Ozokerit durch trockne Destillation hochschmelzendes Paraffin her (62—68°). Da aber heute Ozokerit und Ceresin bei weitem wertvoller sind als Paraffin, hat man diese Herstellung aufgegeben, ja man benutzt das Paraffin ausgiebig zur Verfälschung des Ceresins.

NATURASPHALT.

Wir wollen noch kurz den *Naturasphalt* betrachten, obschon derselbe ganz andere Verwendungsgebiete hat wie die Wachse, in seiner Entstehungsgeschichte und Gewinnungsart aber nahe mit dem Erdwachs verwandt ist. Die natürlichen Asphalte (Bergpech, Erdpech) sind durch Polymerisation und Sauerstoffaufnahme verharzte und eingetrocknete Erdölrückstände, stickstoff- und schwefelhaltig. Sie finden sich auf Trinidad, in Syrien, in Mischung mit Kalkstein auf Sicilien, in Neuenburg, und an verschiedenen andern Orten. Sie sind von braunschwarzer Farbe, beim Erwärmen von unangenehmem Geruch, die Härte schwankt je nach dem Gehalt an Mineralsubstanz. Trinidadasphalt hat z. B. 40 % Bitumen, 30 % Asche und 30 % Wasser. Der Asphalt ist chemisch sehr widerstandsfähig und findet Verwendung zu säurefesten Auskleidungen, in Lösung in Terpentinöl oder organischen Flüssigkeiten als säurefester und rostfreier Lack. Neuerdings bildet er, meist in Mischung mit Teerpech und gemahlenem Kalkstein (Stampfasphalt) ein viel verwandtes Straßenbaumaterial.

STEARIN.

Zum Schluß bleibt noch das *Stearin* (Stearinsäure) zu erwähnen, das in der wachsverarbeitenden Industrie große Bedeutung hat. Stearin ist eine feste, einbasische, hochmolekulare Fettsäure, $C_{17}H_{35}.COOH$, von weißer Farbe, eigenartigem ranzigen Geruch, die bei 69° schmilzt. Die Stearinsäure wird durch Verseifung der Fette neben Palmitinsäure, Oelsäure und Glycerin gewonnen. Die Beschreibung der verschiedenen Verseifungsverfahren gehört nicht hierhin. Man gewinnt gleichzitig die Oelsäure, welche für die Metallputzindustrie größte Bedeutung hat, beide Säuren werden durch Destillation voneinander getrennt.

Seit 1831 wurde Stearin von de Milly zur Herstellung von Kerzen verwandt (damals wurden die festen von den flüssigen Fettsäuren nur durch Abpressen getrennt), später in Mischung mit Paraffin, welches wesentlich billiger war. Die reinen Stearinkerzen stehen den guten Wachs- und echten Ceresinkerzen (abgesehen von den großen Kirchenkerzen), an Qualität kaum nach, sind aber heute meist von den «Kompositionskerzen» verdrängt; der Zusatz von Stearin zum Paraffin verhindert das Weichwerden vor dem Schmelzen, umgekehrt aber verhindert das Paraffin die unliebsame Krystallisierung des reinen Stearins. In der Putzmittelindustrie wird das Stearin als Lösungsmittel für die zum Färben der Wachsmischungen gebrauchten Anilinfarbstoffe, die meist basischer Natur sind, gebraucht. So werden schwarze Schuh-

crêmes mittels Nigrosinbasen angefärbt, die in geschmolzener Stearinsäure (auch Oelsäure, oder einfach in Montanwachs, wegen dessen hohem Gehalt an freier Säure) aufgelöst sind. Aehnliches gilt für die gelben Farben der Parkettbohnermassen. Auch zur Seifenherstellung wird viel reines Stearin verbraucht.

Sagen, Versteinerungen und auffallende Gesteinsbildungen.

Von Lic. **Adolf Jacoby**, Luxemburg.

Eugene S. Mc Cartney veröffentlichte im Jahr 1924 einen interessanten Aufsatz «Fossil Lore in greek and latin Litterature» [1]), in dem er den Stoff aus antiken Schriftstellern sammelte, der von Fossilien und den daran anknüpfenden Sagen und ätiologischen Deutungen spricht. Manches findet sich auch zu diesem Thema in Dähnhardt's leider unvollendetem reichhaltigen Werk «Natursagen».[2]) Die folgenden Blätter geben dazu Ergänzungen aus dem noch wenig ausgenutzten Material der heiligen Sage und Legende und zeigen, wie auch dort eine Reihe von Erklärungen sich ungezwungen ergibt, wenn man die Naturwissenschaften zu Rate zieht. Damit die Untersuchungen auch für den Folkloristen ohne Umwege brauchbar seien, sind in den Anmerkungen mit der Erlaubnis der Redaktion die Quellenauszüge in den Urtexten gegeben; für dieses Entgegenkommen sei hier der Redaktion herzlichst gedankt. Den ersten vier Nummern sollen andere folgen.

1. Die versteinerten Frbsen.

Die Münchner Staatsbibliothek besitzt eine Handschrift aus dem Jahre 1414, die unter die Cimelien d. h. die Kleinodien der Bibliothek gehört.[3]) Sie war einst das Eigentum des Klosters Metten und ist mit einer Fülle von interessanten Illustrationen geschmückt. In den Holzeinband waren früher nach einem Eintrag erster Hand eine Anzahl Reliquien eingelassen, die das erste Blatt

[1]) Papers of the Michigan Academie of Science, Arts and Letters. (New-York 1924), 23—38.

[2]) O. Dähnhardt, Natursagen. Eine Sammlung naturdeutender Sagen, Märchen, Fabeln und Legenden (Teubner 1907 ff.) Bd. 1. 2. 3. 4,1.

[3]) Catalogus codicum latinorum Bibliothecae regiae Monacensis. Ed. Car. Halm et Guil. Meyer. Tom. II, pars I, cod. 8101—10930 complectens (Monachiis 1874), 7.