

den lassen, und in der That lässt die Schärfe der Reaction nichts zu wünschen übrig, wenn viel Alkalihydrat neben wenig Carbonat vorhanden ist. Befindet sich dagegen das Alkalicarbonat im Überschuss, so fallen die Bestimmungen ungenau aus, da in diesem Falle die Reaction schon eintritt, ehe die dem vorhandenen Chlorammon äquivalente Menge Alkalihydrat zugesetzt worden ist, wie die folgenden Versuchsergebnisse erkennen lassen:

Bei Verwendung von je 100 cc einer verdünnten ($2\text{g Hg J}_2 \cdot 2\text{KJ}$ im l enthaltenden) Kaliumquecksilberjodidlösung erforderten 10 cc Chlorammoniumlösung (enthaltend $0,3547\text{ g NH}_4\text{Cl}$) im Mittel $10,0\text{ cc}$ Natronlösung (enthaltend $20,58\text{ g Na}_2\text{O}$ im l)

und zwar a)	10,10 cc	Natronlösung
b)	10,00 -	-
c)	10,00 -	-
d)	9,95 -	-
e)	10,00 -	-

Unter gleichen Verhältnissen erforderten 10 cc Chlorammoniumlösung

bei Zusatz von	$0,15\text{ g}$	Natriumcarb.	10 cc	Natronl.
-	-	$0,30$	-	$9,7$
-	-	$0,40$	-	$9,2$
-	-	$0,60$	-	$9,2$
-	-	$1,00$	-	$8,8$
-	-	$1,00$	-	$8,7$

Hiernach kann man also geringe Mengen Alkalihydrat neben viel Alkalicarbonat mittels der im Vorstehenden besprochenen Methode nicht quantitativ bestimmen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass es bei der qualitativen Prüfung auf Alkalihydrat zweckmässiger ist, der Kaliumquecksilberjodidlösung eine Spur Ammoniak zuzusetzen, als nach Dobbin eine Spur Chlorammonium hinzuzufügen. Sind grössere Mengen freies Ammoniak vorhanden, so erhält man natürlich auch mit Alkalicarbonat einen Niederschlag von Mercuraminjodür, da alsdann eine Umsetzung von Ammoniak und Alkalicarbonat in Ammoncarbonat und Alkalihydrat, wenn auch in geringem Umfange erfolgt. Übrigens ist es auch nicht ratsam, die Kaliumquecksilberjodidlösung so zu bereiten, dass man, wie Dobbin angibt, zu der Quecksilberchloridlösung Jodkaliumlösung fügt, bis der Niederschlag grade wieder gelöst ist, sondern man verfährt richtiger umgekehrt, tröpfelt also von der ersteren Lösung zur letzteren, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und giesst von diesem ab oder filtrirt. Es darf nämlich auch kein Jodkalium im Überschuss vorhanden sein, da dieses gleichfalls lösend auf Mercuraminjodür wirkt.

Über das Palmkernöl und dessen Zusammensetzung.

Von

Eduard Valenta.

Die Samen von *Elaeis guineensis* und *Elaeis melanococca*, aus deren gelbem Fruchtfleische das Palmöl gewonnen wird, enthalten die verschieden gestalteten braunen, häufig geaderten Kerne, welche beim Pressen oder Ausziehen mit den gebräuchlichen Extractionsmitteln das heute vielfach in der Seifenindustrie verwendete Palmkernöl liefern. In früheren Zeiten wurden die Kerne ganz weggeworfen, später gewannen die Neger der Mombattuländer daraus ein sehr unreines öliges Fett, indem sie die Samenschalen zerschlugen, die Kerne in irdene Krüge füllten, welche sie in die Erde eingruben und darüber ein Feuer anmachten, wodurch ein Theil des Fettes ausgeschmolzen wurde¹⁾. Später wurden die Samen nach Europa gebracht und hier in zahlreichen grossen, eigens zu diesem Zwecke eingerichteten Fabriken verarbeitet. Heute verschifft man nur mehr die reinen Palmkerne. Die Ölgewinnung geschieht durch Vermahlen und Pressen oder Extrahiren des so erhaltenen Palmkernmehles. Die Ölkuchen, wie sie beim Pressen gewonnen werden, enthalten noch etwa 10 Proc. Fett; dieselben werden häufig noch dem Extractionsverfahren unterworfen, wodurch ihr Fettgehalt auf 1 Proc. herabgedrückt wird. Das entölte Palmkernmehl enthält bedeutende Mengen von Proteinstoffen, die Asche Phosphorsäure und Kali. Die Palmkerne zeigen je nach der Abstammung einen sehr verschiedenen Ölgehalt; derselbe schwankt nach den Angaben Schädler's je nach der Herkunft der Kerne zwischen 40 und 62 Proc. Aber selbst bei Kernen gleicher Herkunft finden Schwankungen im Ölgehalte statt, — so wurden von mir vor mehreren Jahren 2 Partien sogenannter Sherbrokerne untersucht, deren Ölgehalt 43 bis 48 Proc. betrug.

Das rohe Palmkernöl wird häufig, da es beträchtliche Mengen von Eiweissstoffen und Pflanzenschleim enthält, einem Reinigungsprocesse unterzogen, wobei man ein gelblich gefärbtes, frisch nicht unangenehm riechendes Product erhält, welches eine schmalzartige Consistenz besitzt und in seinem Verhalten gegen Alkalien u. s. w. vielfach an Cocosnussöl erinnert, dem es auch in der Zusammensetzung, wie wir später sehen werden, nahe

¹⁾ Siehe J. Wiesner, Rohstofflehre.

steht. Der Schmelzpunkt des Palmkernöles wird von Schädler (Technologie der Fette) zu 25 bis 26°, die Dichte bei 15° zu 0,952 angegeben. Dass insbesondere ersterer grossen Schwankungen, je nach Alter und Herkunft des Fettes, unterliegen muss, ist klar, man findet daher Palmkernöle, deren Schmelzpunkt 23° beträgt, und andere, welche bei 28° schmelzen. Schädler gibt ferner an, dass das Palmkernöl nur aus Palmitin und Olein bestehe, eine Angabe, welche als unrichtig bezeichnet werden muss.

Behufs Ermittlung der an der Zusammensetzung des Palmkernöles theilnehmenden Fettsäuren wurden mehrere Sorten von Palmkernöl (darunter ein aus Sherbrokernen im Laboratorium gepresstes Öl) mit Natronlauge von 38° Bé. unter Zusatz von ein wenig Alkohol verseift und nach vorsichtiger Verdunstung des Alkohols die erhaltene Seife am Rückflusskühler mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden hatten. Hierauf wurden die Fettsäuren von der unterstehenden Flüssigkeit mittels Scheidetrichters getrennt und mit lauwarmem Wasser gewaschen, sodann unter Anwendung der Luftpumpe getrocknet und Schmelzpunkt, Verseifungszahl und Jodzahl derselben bestimmt²⁾.

No.	Schmelzpunkt in °	Verseifungszahl in mg KOH	Jodzahl nach v. Hübl in Proc. Jod	Anmerkung bez. des zur Herstellung d. Fettsäuren verwendeten Fettes
1	25	261	14	Frisches Fett, lichtgelb gefärbt
2	26,5	258	17,5	Desgleichen, gelbbraun gefärbt
3	25,4	259	17	Desgl., chocoladefarbig, durch Pressengewonnen
4	28,5	265	12,8	sehr altes ranziges Fett, fast weiss, aus dem Wiener Handel
5	27	261	10,3	Im Laboratorium gewonnen, lichtgelbes Fett

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass Schmelzpunkt, Verseifungszahl und Jodzahl für die Fettsäuren der verschiedenen Palmkernöle nicht unbedeutenden Schwankungen unterliegen. So fand Demsky und Morawsky³⁾ die Jodzahl für rohes Palmkernöl = 12,07, für raffiniertes Öl = 3,4–4,7, welche letztere Zahl wahrscheinlich für Destillatfettsäuren gelten dürfte.

Der Gehalt der verschiedenen Palmkernöle an freien Fettsäuren hängt vom Alter des betreffenden Fettes ab. Das Palmkernöl

wird ziemlich leicht ranzig und daher kommt es, dass die verschiedenen Öle des Handels zwischen 7 und 58 Proc. freie Fettsäuren enthalten. Diese letztere Zahl gilt für das unter 4. in der vorigen Tabelle genannte Palmkernfett, welches mehrere Jahre in einem mit Pergamentpapier zugebundenen Glase aufbewahrt wurde.

Der im Allgemeinen hohe Verseifungswerth des Palmkernöles beweist an und für sich schon die Unrichtigkeit der in Schädler's Technologie der Fette befindlichen Angabe, dass dasselbe nur Palmitin und Olein enthalte.

Wäre diese Angabe richtig, so müsste die Verseifungszahl bei einem Ölsäuregehalte des Fettsäuregemenges von 15,6 Proc. für die aus dem Fette geschiedenen Fettsäuren etwa 215 sein, was aber bei keinem Palmkernöl der Fall ist, daher neben Palmitin und Ölsäure noch andere Fettsäuren mit niederem Kohlenstoffgehalt im Moleküle vorhanden sein müssen.

Der eigenthümliche Geruch der Fettsäuren des Palmkernöles, welcher insbesondere beim Erwärmen desselben stark hervortritt, lässt auf die Anwesenheit von Capronsäure schliessen.

Es wurden, um das Vorhandensein dieser Säure in dem Gemenge festzustellen, grössere Mengen von Palmkernöl (lichtes, ziemlich frisches Fett, in der Tabelle mit 1 bezeichnet) wie beschrieben verseift und die daraus gewonnenen Fettsäuren der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat war milchig getrübt. An der Oberfläche schieden sich anfangs ölige Tropfen und eine weisse Fetthaut ab. Bei längerem Stehen des Destillates vermehrten sich die Abscheidungen.

Dieselben wurden vom Wasser getrennt und in einem kleinen Kölbchen der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 185 bis 200° ging ein öliges Product über, welches einen entschieden schweissartigen Geruch zeigte. Da ich nur wenige Gramm Material zur Verfügung hatte, musste ich mich damit begnügen, die Verseifungszahl des erhaltenen Öles festzustellen. Dieselbe wurde = 490 gefunden. 1 g Capronsäure benöthigt 483,8 mg KOH zur Absättigung. Die Übereinstimmung dieser Zahlen und der eigenthümliche Geruch der öligen Fettsäure lassen auf deren Identität mit Capronsäure schliessen. Da der im Kölbchen verbliebene bei höherer Temperatur siedende Antheil (wahrscheinlich Caprylsäure) zu gering war, um die Destillation fortsetzen zu können, musste auf dessen Untersuchung verzichtet werden.

Es wurden nun die Fettsäuren, welche

²⁾ Über die Bestimmung von Verseifungs- und Jodzahl siehe E. Valenta, Dingl. 240 S. 270; Jahresb. 1883 S. 1153 und v. Hübl, Dingl. 253 S. 281; Jahresb. 1884 S. 1167.

³⁾ Dingler 258 S. 41; Jahresb. 1885 S. 1111.

bei der Destillation der gesammten Fettsäuren mit Wasserdämpfen im Kolben verblieben, mittels Scheidetrichter vom Wasser getrennt, im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet und sodann einer Destillation bei vermindertem Druck (100 bis 160 mm) unterworfen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die hierbei erhaltenen Fractionen.

No.	Destilla- tionstempe- ratur °	Schmelz- punkt °	Ver- seifungszahl	Jodzahl	Gehalt an		An- merkung
					Fett- säuren C_nH_{2n} O ₂	Öl- säure	
I	135 bis 190	—	—	0	100	—	
II	190 - 200	31,5	310	2,6	97,2	2,8	
III	200 - 205	37,5	275	3,4	96,3	3,7	
IV	205 - 225	32,5	264	7,8	91,5	8,5	
V	225 - 245	31,5	251	16,7	81,7	18,5	
VI	245 - 270	35	219	41,3	54,6	45,8	
VII	Rest im Kolben						schmierig braun von brenz- lichem Ge- ruche

Der Gehalt des Destillates an Ölsäure steigt mit dem Siedepunkte und es beginnt bereits unter 200° Ölsäure mit überzudestilliren.

Die mit I bezeichnete Fraction, etwa 4 Proc. des angewandten Fettsäuregemenges, war bei der herrschenden Temperatur von 23° flüssig und erwies sich als ölsäurefrei. Der Geruch war ein eigenthümlicher schweißartiger, Verseifungszahl und Schmelzpunkt deuten darauf hin, dass wir es mit einem Gemenge von Capryl- und Caprinsäure, welches noch etwas Capronsäure enthält, zu thun haben dürften. Diese Vermuthung erwies sich als richtig, indem bei der vorgenommenen fractionirten Fällung des fraglichen Gemenges 2 Producte erhalten wurden, welche wiederholt umkrystallisirt keine Veränderung des Schmelzpunktes mehr zeigten. Dieselben wurden mit alkoholischer Kalilauge titirt und ergaben Zahlen, welche mit den für Capryl- und Caprinsäure berechneten völlig übereinstimmen.

Die in der Tabelle mit II bezeichnete Fraction wurde in Alkohol gelöst und wiederholt umkrystallisirt, hiebei wurde eine in Blättchen krystallisirende Säure von 30° Schmelzpunkt erhalten. Von dieser Fettsäure wurden 7 g in Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und hierauf zweimal zu $\frac{1}{4}$ mit Baryumacetat gefällt. Die einzelnen Fällungen ergaben beim Behandeln mit Salzsäure Fettsäuren von 30° Schmelzpunkt und als Verseifungszahl 328—327—325, woraus hervorgeht, dass die fragliche Fettsäure mit reiner Caprinsäure identisch ist.

Der unter II angeführte Antheil des Destillates, etwa 10 Proc. der Gesamtfettsäuren, ist daher ein Gemenge von Caprinsäure und Ölsäure.

Die Fractionen III und IV bildeten den Hauptantheil des Destillates (etwa 58 Proc.), sie wurden vereinigt und zum Zwecke näherer Untersuchung in 2 Theile getheilt. Der eine Theil wurde zur Herstellung der Bleisalze verwendet, welche behufs Trennung der Ölsäure von den festen Fettsäuren mit Äther ausgeschüttelt wurden. Die durch Zerlegen der so behandelten Bleisalze mit conc. Salzsäure erhaltenen Fettsäuren wurden der fractionirten Fällung mit Baryumacetat unterzogen. Die Untersuchung der einzelnen Fractionen mit Hülfe der Titrirung und Schmelzpunktbestimmung ergab das Vorhandensein von 2 Fettsäuren, deren eine (etwa $\frac{2}{3}$ der Fraction) 42,7° Schmelzpunkt und 280 Verseifung zeigte, während die andere 30° Schmelzpunkt und 324 Verseifung besass. Vergleicht man diese Zahlen mit jenen für reine Laurin- und Caprinsäure, so ergibt sich, dass das obige Gemenge aus diesen beiden Säuren bestand.

Es wurde nun versucht, in der 2. Partie diese beiden Säuren mit Hülfe der fractionirten Destillation zu trennen. Zu diesem Behufe wurden 100 g des Säuregemisches, aus Ölsäure, Laurinsäure und Caprinsäure bestehend, bei 100 mm Vacuum unter Anwendung eines dreifachen Kugelaufsatzes als Dephlegmator destillirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt	Destillat
1.	188 bis 190°	35°	10 g
2.	190	38	15
3.	196	39	20
4.	199	40	19
5.	200 bis 210	33	25
6.	Rest im Kõlbehen und Verluste		11

Die ersten zwei Fractionen wurden vereint und nach bereits beschriebener Methode der fractionirten Fällung untersucht, ergaben sich aus Ölsäure, Caprinsäure (geringe Menge) und Laurinsäure (Hauptmenge) zusammengesetzt.

Das bei 196° übergelende Gemenge, ebenso wie die folgende Fraction und der Rest bestanden nur aus Laurinsäure und Ölsäure. Der Gehalt an letzterer stieg rapid bei Fraction 5 gegen die vorhergehende und war im restlichen Antheil am grössten.

Der bei ca. 240° übergelende Antheil 5, etwa 15 Proc. von dem destillirten Fettsäuregemenge, wurde aus Alkohol umkrystallisirt und die so erhaltenen Fettsäuren fractionirt gefällt. Er erwies sich als aus Myristin- und Laurinsäure neben Ölsäure bestehend.

Der bei 270° übergehende Antheil 6, 5 Proc. von der destill. Fettsäure, wurde zwischen Filterpapier gepresst, der Pressrückstand aus Alkohol umkrystallisirt und sodann mit Baryumacetat fractionirt gefällt. Die erste Fraction ergab nach dem Zerlegen der Barytseife und Umkrystallisiren eine weisse blätterig krystallisirende Fettsäure von $61,8^{\circ}$ Schmelzpunkt und 220 Verseifungszahl, welche also mit Palmitinsäure übereinstimmt. Die letzten Fractionen ergaben Fettsäuren vom Schmelzpunkte $53,3$ bis $53,9^{\circ}$ und Verseifungszahlen 240, 245. Der Schmelzpunkt blieb bei wiederholtem Umkrystallisiren constant: Myristinsäure. Ich wollte den bei der Destillation im Kolben verbliebenen Theil auf einen etwaigen Gehalt an Stearinsäure untersuchen, was mir aber, da derselbe viele bereits harzige Zersetzungsproducte enthielt, nicht gelungen ist.

Die Fettsäuren, welche an der Zusammensetzung des Palmkernöles theilnehmen, sind diesen Resultaten zufolge: Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure neben Ölsäure, deren Menge, wie aus den Jodzahlen der verschiedenen von mir untersuchten Palmkernöle zu ersehen ist, ziemlich schwankt. Den Hauptantheil an der Zusammensetzung nimmt die Laurinsäure, was im Vereine mit dem Vorhandensein von Capron-, Capryl- und Caprinsäure die Eingangs erwähnten sehr stark an Cocosnussöl erinnernden Eigenschaften des Palmkernöles erklärt.

Wien am 30. Mai 1889.

Über Kohlensäurebestimmung im Trinkwasser.¹⁾

Von den Methoden zur Bestimmung der freien + halbgebundenen Kohlensäure gibt die Pettenkofer'sche zu niedere, die Wolffhügel'sche bei magnesiahaltigen Wassern zu hohe Werthe. Zur Vermeidung dieser Fehler verfährt man daher folgendermassen:

1. Der Magnesiagehalt des Wassers wird gewichtsanalytisch bestimmt.

2. 100 cc Wasser werden in einem verschliessbaren Absetzglas mit
5 cc Baryumchloridlösung 1:10 und
45 cc titr. Barytwasser (7 g Barythydrat + 0,2 g Baryumchlorid im l) ver-

setzt, gut geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen.

Von der geklärten Flüssigkeit werden zweimal je 50 cc entnommen, ohne den Niederschlag aufzurütteln und nach Zusatz von Phenolphthalein mit Salzsäure titrirt, wovon 1 cc = 1 mg Kohlensäure.

Enthalten 100 cc Wasser m mg Magnesia (Mg O), und
sind 45 cc Barytwasser = a cc Salzsäure und brauchen

50 cc der geklärten Flüssigkeit b cc Salzsäure zur Neutralisation, so enthält 1 l Wasser

$(a - 3 \times b - 1,1 \times m) \times 10$ mg freie + halbgebundene Kohlensäure.

3. Zur gleichzeitigen Bestimmung der Gesamtkohlensäure versetzt man die im Absetzglas zurückgebliebenen 50 cc + Niederschlag mit Cochenilletinctur und neutralisirt mit der erwähnten Salzsäure.

Braucht man hierzu d cc Salzsäure, so enthält 1 l Wasser:

$(d - b - 1,1 \times m) \times 10$ mg Gesamtkohlensäure.

Das Münchener Wasser und auch andere röthen neutrale Rosolsäure, trotzdem sie einen geringen Gehalt an freier Kohlensäure besitzen, sie wirken aber nicht bleilösend, während dies Wasser, welche die Rosolsäure entfärben, thun.

Heinr. Trillich.

Brennstoffe, Feuerungen.

Abdampfturm. R. Schneider (D.R.P. No. 46726) hat seinen mit dem Verdampfer verbundenen Abdampfturm (D.R.P. No. 34392; F. Fischer: Feuerungsanlagen S. 205), wie die 4 Schnitte Fig. 139 bis 142 zeigen, dahin geändert, dass die Flächen, über welche die zu verdampfende Flüssigkeit rieselt, dicht übereinander liegen. Der für die Abführung der heissen Gase nicht mehr genügende Zwischenraum zwischen zwei Rieselflächen wird dadurch auf das gewünschte Maass vergrößert, dass die heissen Gase zwischen mehreren zu einer Gruppe vereinigten Rieselflächen rechtwinklig zur Richtung der abfliessenden Flüssigkeit durchgeführt werden. Zur Überführung der die Verdampfung bewirkenden Verbrennungsproducte von einer Gruppe der Rieselflächen nach der anderen sind lothrechte, zwischen der Mauer und den Rieselflächen selbst angeordnete Canäle nöthig, die abwechselnd in bestimmten Höhen durch eiserne Platten wagrecht abgeschlossen sind, um die aufsteigen-

¹⁾ Nach dem auf d. Vers. d. fr. Ver. d. bayer. Vertr. d. ang. Chemie in Würzburg geh. Votr.