und durch Oxydation mit Permanganat konnte in Fraktion I 133—170° und Fraktion II 170—240° Oenanthylsäure, Pelargonsäure, Kapron- und Buttersäure nachgewiesen werden. Der ranzige Geschmack ist vorwiegend dem Oenanth- und Pelargonsäurealdehyd, zum kleineren Teile dem Buttersäure- und Kapronsäurealdehyd zuzuschreiben. Durch zweistündiges Kochen sulfurierter Rizinusöle mit 10 bis 20prozentiger Schwefelsäure erhielt Ph. Wagner¹⁾ eine Säure $C_{18}H_{34}O_4$, die ein bei -10° noch nicht erstarrendes dickes Öl vorstellt und deren Natrium, Ammonium und Kalisalze eine Gallerte bilden. Zur Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums bemerkte D. Holde²⁾, dass im Jahresbericht des Verf. für 1907 die von Holde gegen eine Arbeit von R. Cohn gebrachten Einwürfe (Berichte 1907, p. 2460) nicht berücksichtigt seien, so sei z. B. bei der Titration der Umschlag von tiefrot nach blassrosa praktisch unbrauchbar.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, p. 1247.

²⁾ Chem. Rev. 1908, Nr. 8.

Die katalytische Reduktion ungesättigter Fettverbindungen wurde von C. Paal¹⁾ mittels kolloidalen Palladiums erreicht. Rizinusöl ging in alkoholischer Lösung mit der konzentrierten wässrigen Lösung des Hydrosols gemischt bei Wasserstoffeinwirkung in eine harte kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 77—81° und der Jodzahl = 0,6 über. Olivenöl und Lebertran bildeten weisse talgartige Massen, deren Jodzahlen auf 9, 6 bzw. 3 gesunken waren. E. K. Dunham²⁾ erhielt aus einem Lipoid der Ochsenmilch durch Spaltung mit absolutem Alkohol und 2—5 % Schwefelsäure eine Säure, die als Karnaubasäure in Form des Aethylesters isoliert und rein dargestellt werden konnte. Ueber die Löslichkeit der Kaliseifen verschiedener Fette in Alkohol wurde von J. Freundlich³⁾ ausführlicher berichtet. (Fortsetzung folgt.)

¹⁾ O.: Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, Nr. 28. R.: Chem. Rev. 1908, p. 228.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, p. 2106.

³⁾ O.: Chem. Rev. 1908, p. 133.

Mitteilungen aus der technischen und analytischen Praxis der Stearinindustrie.

Von Dr. A. Eisenstein und Dr. O. Rosauer.

(Schluss.)

5. Analyse einer Kompositionskerze.

Als Schluss dieser Abhandlung möge noch eine rein analytische Frage behandelt werden.

In vielen Fällen handelt es sich um die rasche Erledigung einer Analyse, ohne dass besonderer Wert auf deren Genauigkeit gelegt wird, in anderen wird man einer grösseren Genauigkeit zuliebe ein längeres Warten auf die Lösung der Frage mit in den Kauf nehmen.

Man wird also, wie das Beispiel der Analyse einer Kompositionskerze illustrieren möge, aus verschiedenen Ausführungsmöglichkeiten einer Analyse die für den einzelnen Fall passende zu wählen haben.

Häufig wird dem Kerzenmaterialie zur Verminderung von Kristallisationserscheinungen Neutralfett (und zwar meist Kokosfett) zugesetzt. Solch starke Kristallbildungen treten bei Verwendung von stearinsäurereichen Rohprodukten auf und werden durch Zusatz von Paraffin manchmal nur wenig herabgedrückt, da dieses selbst auch Neigung zum Kristallisieren zeigen kann.

Reines Stearin kann kein Neutralfett enthalten; Destillatstearin enthält keines, weil beim Destillieren etwa in der Fettsäure enthaltenes Neutralfett mit den Wasserdämpfen nicht überdestilliert und daher im Goudron bleibt. Saponifikatstearin ist gleichfalls frei davon, da das

Neutralfett beim Pressprozesse in den flüssigen Anteil, das Olein, übergeht. Infolgedessen kann Neutralfett, wenn es in einer Stearinkerze vorhanden ist, nur mit Absicht, und zwar aus dem erwähnten Grunde, zugesetzt worden sein.

Der qualitative Nachweis von Neutralfett neben Unverseifbarem (Paraffin) und Fettsäuren ist nicht durchführbar. Deshalb muss man, um Unverseifbares und Neutralfett nebeneinander zu erkennen, eine quantitative Analyse vornehmen. Ist die Säurezahl 0, eine Verseifungszahl vorhanden, gibt ferner die mit alkoholischem Alkali verseifte Probe beim Verdünnen mit Wasser oder wässrigem Ammoniak eine Trübung, dann liegt ein Gemisch von Neutralfett und Unverseifbarem vor.

Ist die Säurezahl gleich der Verseifungszahl, und ist Unverseifbares qualitativ nachgewiesen, dann haben wir neben diesem nur Fettsäuren.

Bleibt die Trübung bei der qualitativen Probe aus und sind Säure- und Verseifungszahl verschieden, so ist nur Neutralfett neben Fettsäure vorhanden.

Ist die Säurezahl endlich verschieden von der Verseifungszahl und Unverseifbares qualitativ nachgewiesen, so können vier Körper vorliegen: Fettsäuren, Laktone, Neutralfett und Unverseifbares. Man bestimmt nun nach dem Verseifen mit einem Ueberschuss von Alkali und nachherigem

Zersetzen mit Mineralsäure nochmals Säure- und Verseifungszahl. Ist die Differenz zwischen den beiden Zahlen gleichgeblieben, dann ist kein Neutralfett, ist sie 0 geworden, so ist kein Lakton, ist sie nur kleiner geworden, ohne ganz zu verschwinden, dann sind alle vier Körper vorhanden.¹⁾

Bei der Analyse einer Kerze wurde nun die Säurezahl zu 38,5 gefunden; folglich hatte dieselbe unter der Voraussetzung einer Säurezahl von 200 für reines Stearin, einen Stearingehalt von 19,25 %. Der Gehalt an Paraffin und absichtlich zugesetztem Neutralfett beträgt somit 80,75 %.

Die Annahme einer Säurezahl von 200 für reines Stearin weicht nicht viel von der Wirklichkeit ab, da Stearinsäure eine Säurezahl von 197,5, Palmitinsäure eine solche von 219,10 und Oelsäure eine Säurezahl von 198,09 besitzt.

Die Verseifungszahl der Kerzenmasse war 42,44, Laktone waren nicht zugegen.

Die Formel $f = \frac{(168480 - 38 \cdot 01 d) s}{1684,8 k}$ welche die Berechnung des Fettsäuregehaltes in einem Gemenge von Neutralfett und Fettsäuren gestattet²⁾, ergibt in unserem Falle ($s = 38,5$, $k = 42,44$):

$f = 90,63$ und $Nf = 9,37$, d. h. die Fettsäure steht zum Neutralfette im Verhältnisse von 90,63 : 9,37. Die Zusammensetzung des Kerzenmaterials wäre demnach folgende:

Stearin = 19,25 %
Neutralfett = 1,99 %
Paraffin = 78,76 %

Allerdings liegt dieser Berechnung die Voraussetzung zugrunde, dass die Zusammensetzung der Fettsäuren des Stearins dieselbe ist wie die der Fettsäuren des Neutralfettes. Dies wird kaum der Fall sein, weil Kokosfett viel niedrigmolekulare Fettsäuren und wenig Oelsäure enthält; der Unterschied kommt aber bei der geringen Menge Neutralfett nicht in Betracht.

Um auf anderem Wege ein etwas genaueres Resultat zu erhalten, bestimmten wir noch den Gehalt an Unverseifbarem direkt; wir erhielten die Zahl 77,58 %; also ist die Summe von Stearin und Neutralfett 22,42 %. Fettsäure steht zu Neutralfett, wie wir oben gefunden haben, im Verhältnisse von 90,64 : 9,36, folglich besteht die Masse aus:

Stearin = 20,32 %
Neutralfett = 2,10 %
Paraffin = 77,58 %

Um noch einen weiteren Anhaltspunkt zu erhalten, bestimmten wir auch den Glyzeringehalt auf direktem Wege.

Da nur geringe Mengen Neutralfett vorhanden sind, nahmen wir zur Analyse eine grössere Probe, verseiften dieselbe und bestimmten das Glycerin nach einem der üblichen Verfahren.

Die gefundene Menge Glycerin mit 10 multipliziert gibt mit für technische Zwecke genügender Genauigkeit den Gehalt an Neutralfett.

Es wurden 0,22 % Glycerin gefunden, welche demnach einem Gehalte der Kerze an Neutralfett von 2,2 % entsprechen.

Ist jedoch das Neutralfett Kokosfett, welches ca. 14 % Glycerin enthält, so ist der Neutralfettgehalt der Kerze nur 1,57 %.

Bedenkt man, dass die Berechnungen der ersten und dritten Analysenausführung zum Teil auf willkürlichen, wenn auch annähernd zutreffenden Voraussetzungen beruhen, so ist die Uebereinstimmung als ziemlich günstig zu betrachten:

	Aus Säurezahl u. Verseifungszahl	Aus Unverseifbarem, Säure- u. Verseifungszahl	Aus Unverseifbarem, Glycerinbestimmung, Säure- und Verseifungszahl
Stearin . . .	19,25 %	20,32 %	20,22 %
Neutralfett . . (Unverseifbares)	1,99 %	2,10 %	2,20 %
Paraffin . . .	78,76 %	77,58 %	77,58 %
	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Unter der Voraussetzung, dass keine Laktone im Stearin vorhanden sind, die nicht mehr zutrifft, wenn das Stearin einem Destillationsprozesse entstammt, genügen diese Analysen.

In letzterem Falle verseift man 10–20 g der Kerze, zersetzt mit Salzsäure, wäscht die Säure aus, trocknet, filtriert und bestimmt neuerdings Säure- und Verseifungszahl. Sind diese beiden nun gleich, so war neben Fettsäure und Unverseifbarem nur Neutralfett vorhanden, erhält man dagegen eine »konstante Aetherzahl«, so lässt sich aus dieser noch der Laktongehalt berechnen. Den Neutralfettgehalt erhält man in diesem Falle, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, wenn man in die früher genannte Formel an Stelle der Verseifungszahl k die zuletzt erhaltene Säurezahl setzt.

Von den drei Methoden ist die rascheste, allerdings auch die ungenaueste, Methode die erste, weil Säure- und Verseifungszahl in einer halben Stunde bestimmt werden können. Auch die

¹⁾ Bei der Gegenwart von Wachs und infolgedessen von Wachsalkoholen, welche wir für diese Ueberlegungen ausgeschlossen haben, wird die Ermittlung der Bestandteile noch schwieriger.

²⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 5. Auflage, p. 168.

Bestimmung des Glyzeringehaltes lässt an Genauigkeit zu wünschen übrig, da man die Natur des Neutralfettes nicht kennt, so dass die Annahme, dass das Neutralfett 10 % Glyzerin enthält, wie man sieht, nicht unter allen Umständen zutrifft.

Die Bestimmung des Unverseifbaren ist um so ungenauer, je mehr Unverseifbares vorhanden ist. Sie bietet jedoch neben der Säure- und Verseifungszahl noch die sicherste Handhabe zur Berechnung, wenn die Analyse selbst auch verhältnismässig lange dauert.

Internationale Petroleum-Kommission.

Die internationale Kommission für Vereinheitlichung der Untersuchung von Petroleumprodukten hielt in London vom 24. bis 26. Mai ihre erste Hauptversammlung ab, an der Vertreter der nationalen Sektionen und offizielle Vertreter der Regierungen von insgesamt 12 Staaten teilnahmen. Die Kommission, welche vom dritten internationalen Petroleumkongress in Bukarest gewählt wurde, hat ihren Zentralsitz (Generalsekretariat) in Karlsruhe (Baden).

An der Versammlung nahmen teil:

Deutschland:

Dr. Ubbelohde, Generalsekretär der Kommission, Technische Hochschule, Karlsruhe.
Dr. Ludwig Weinstein, Berlin.

England:

Dr. Dvorkovitz, London.

Frankreich:

Prof. Kolson, Paris. Prof. Tassily, Paris.
Ingenieur Guiselin, Sekretär der Kommission, Paris.

Holland:

Prof. Hoogewerff, Den Haag. Sluytermann van Loo, Rotterdam.

Italien:

Prof. Villavecchia, Rom. Prof. Spica, Rom,
Ingenieur Cataneo, Rom,

Norwegen:

Dr. B. Halvorsen, Christiania.

Oesterreich:

Prof. Zaloziecki, Lemberg. Dr. Singer, Pardubitz.

Rumänien:

Prof. Pfeiffer, Bukarest. Dr. Edeleanu, Bukarest. Dr. Aisinman, Bukarest.

Russland:

A. A. Gouchmann, Baku.

Schweiz:

Prof. Bossert, Zürich. Dr. Berguer, Yverdon (Schweiz).

Serbien:

Prof. Lecco, Belgrad.

Spanien:

Prof. Mourelo, Mitglied der Akademie der Wissenschaften, Madrid.

Vereinigte Staaten von Amerika:

Dr. David Day, Washington.

Die Regierungen der Grossstaaten haben sich an den Arbeiten der Kommission beteiligt, wodurch dieselbe eine aussergewöhnliche Bedeutung erhalten hat und unzweifelhaft die bedeutendste ist, welche jemals für die Interessen der Petroleum-Industrie zusammengetreten ist.

Um ihre grosse Arbeit zu bewältigen und alle Interessen berücksichtigen zu können, hat die Kommission bekanntlich »nationale Sektionen« eingerichtet, d. h. Unterkommissionen für alle beteiligten Länder, die meist von den Regierungen der betr. Länder zusammengestellt sind. Diese nationalen Sektionen, die dank der Munifizenz der Regierungen und der Industrie sehr bedeutende Geldmittel zur Verfügung haben, hatten zum Teil sehr bedeutende Vorarbeiten unternommen, welche in London zur gemeinsamen Beratung vorgelegt wurden. Infolgedessen war es möglich, bereits einzelne Fragen bezüglich der Prüfung der Petroleumprodukte definitiv zu erledigen, während andere noch zur weiteren Bearbeitung an die nationalen Sektionen zurückverwiesen wurden. Ausser einer Geschäftsordnung wurde ein umfangreiches Arbeitsprogramm entworfen und die grundlegenden Gesichtspunkte für die Zukunft festgestellt. Es wurde beschlossen, vorerst sich der internationalen Vereinheitlichung der Prüfungsbestimmungen zu widmen, und zwar für Benzin, Leuchtöl, Gasöl, Schmieröle, Zylinderöle, Vaseline, Paraffin, Asphalt, Pech, Säuregoudron, Rohöle usw. Von grundlegender Bedeutung ist der auf Antrag des Generalsekretärs gefasste Beschluss, für die verschiedenen Viskosimeter eine Umrechnungstabelle aufzustellen, mit Hilfe deren die in verschiedenen Ländern benutzten Viskosimeter vergleichbar werden (derartige Tabellen bestehen