

polation gefunden. In den oben abgebildeten Kurvenbildern sind die Verhältnisse der den einzelnen Spannungen entsprechenden Stromstärken richtig wiedergegeben; lediglich beim Kaliumazid wurde die Kurve nach oben verschoben. Die absoluten Maße der Stromstärken haben kein Interesse. Kaliumcyanid in Wasser gibt keinen scharfen Zersetzungspunkt; das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Elektrolyse Oxydation zu Cyanat stattfindet<sup>16)</sup>. In absol. Alkohol ist die Störung erheblich weniger ausgeprägt.

153. **B. M. Margosches, Ludwig Friedmann und Walter Tschörner: Zur chemischen Natur der Fette I.: Die Überjodzahl fetter Öle und ungesättigter Fettsäuren.**

[Aus d. Laborat. f. Chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]  
(Eingegangen am 2. März 1925.)

Seit geraumer Zeit bildet das Verhalten alkoholischer Jodlösungen gegen Fette den Gegenstand unserer Untersuchungen<sup>1)</sup>. In vorliegender Studie berichten wir über Versuche, deren Ziel es war, den Reaktionsverlauf nach stattgehabter Absättigung der Lückenbindung zu studieren. Die Durchführung einer solchen Studie haben wir uns bereits vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift vorbehalten<sup>2)</sup>. Die Versuchsergebnisse beanspruchen ein allgemein-chemisches Interesse.

**Beschreibung der Versuche.**

Zu einer alkohol. Fettlösung (0.1—0.15 g Fett in 10 ccm Alkohol [99.8]) wurden 20 ccm  $n/5$ -alkohol. Jodlösung bekannten Thiosulfat-Verbrauches, hierauf 200 ccm Wasser zufließen gelassen und nach bestimmten Versuchszeiten der Jodüberschuß zurücktitriert<sup>3)</sup>; die bei der Reaktion entstehende Säure (Jodwasserstoffsäure) konnte durch Umsetzung mit Kaliumjodat, somit jodometrisch gemessen werden.

Bei den im Folgenden verzeichneten Ergebnissen der Versuchsreihen<sup>4)</sup> der Tabelle sind in der ersten Reihe (A) die Jodzahl-Werte einiger Öle und Fettsäuren aus dem Jodverbrauche wie üblich berechnet, während die in der nächsten Reihe (B) angegebenen Daten die jodometrisch ermittelten Säuremengen in Prozenten des Jodverbrauchs zum Ausdruck bringen. In der dritten Reihe (C) werden auch die den gebildeten Säuremengen entsprechenden errechneten Werte in % Jod (auf die Einwage bezogen) angeführt.

Das Verhalten der untersuchten Öle und Fettsäuren, und zwar von Olivenöl, Ricinusöl, Leinöl bzw. von Ölsäure<sup>5)</sup>, Ricinolsäure<sup>5)</sup>

<sup>16)</sup> Förster, „Elektrochemie wäßriger Lösungen,“ S. 868 [1922].

<sup>1)</sup> vergl. u. a. B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann, B. 57, 996 [1924].

<sup>2)</sup> ebenda, S. 1001 (Schlußbemerkungen).

<sup>3)</sup> vergl. auch B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann, Z. Ang. 37, 334, 982 [1924].

<sup>4)</sup> Von der Wiedergabe der Versuchsreihen (einschließlich Parallelversuchen) in der gebräuchlichen Art mußte wegen Raummangels Abstand genommen werden. Bei Versuchen mit längerer Versuchsdauer (ab 30 Min.) wurde die Probe im Dunkeln stehen gelassen.

<sup>5)</sup> Kahlebaum-Präparate.

und Linolsäure<sup>5)</sup> gegen Jod-Alkohol-Wasser innerhalb 24 Stdn. ist der folgenden Tabelle und zum Teil aus den Schaubildern 1—3 zu entnehmen.

Hydrolytische Jodzahl-Bestimmungen bei steigender Versuchsdauer.  
(Die üblichen Jodzahlen entsprechen der 5-Min.-Versuchsdauer [Reihe A].)

Versuchsmaterial			Versuchsdauer							
			0 Min.	5 Min.	30 Min.	1 Stde.	2 Stdn.	6 Stdn.	24 Stdn.	
1.	0.14—0.15 g	Olivenöl	A	81.4	84.3	87.0	89.5	92.9	99.9	119.7
			B	47.9	50.2	65.6	68.1	69.5	72.0	76.7
			C	39.0	42.3	57.1	60.9	64.5	71.9	91.8
2.	0.14—0.15 g	Ricinusöl	A	84.1	87.7	100.7	108.6	115.1	135.5	162.2
			B	56.9	63.7	67.9	70.6	72.2	76.8	80.1
			C	47.8	55.9	68.4	76.7	83.1	104.1	129.9
3.	0.1—0.116 g	Leinöl	A	145.1	171.3	181.3	190.0	198.5	204.5	225.1
			B	40.5	51.5	55.1	58.3	60.6	61.9	65.5
			C	58.8	88.2	99.9	110.8	120.3	126.6	147.4
4.	0.14—0.15 g	Ölsäure (1 C:C)	A	86.3	89.5	91.9	92.7	93.7	96.9	107.0
			B	45.8	50.1	56.7	61.6	65.1	71.9	79.0
			C	39.5	44.8	52.1	57.1	60.9	69.7	84.5
5.	0.14—0.15 g	Ricinolsäure (1 C:C) (1 OH)	A	85.4	90.0	101.0	103.0	108.9	121.0	144.0
			B	50.3	63.9	68.8	72.5	75.0	77.6	81.0
			C	42.9	57.5	69.5	74.7	81.7	93.9	116.5
6.	0.1—0.116 g	Linolsäure (2 C:C)	A	161.8	192.7	200.3	204.7	207.8	213.9	227.9
			B	37.8	48.5	51.3	52.2	54.8	58.6	63.9
			C	61.2	93.4	103.0	106.9	113.9	125.3	145.7

### Deutung der Versuchsergebnisse.

Ein Vergleich der einzelnen Jodzahlwerte mit den zugehörigen — jodometrisch ermittelten — Säurewerten zeigt, daß nach stattgehabter Sättigung der Lückenbindungen — somit nach Erreichen des Hüblschen Jodzahlwertes — bei steigender Versuchsdauer die Zunahme der Säurebildung stets dem erhöhten Jodverbrauch entspricht, wie dies auch aus dem parallelen Verlauf der Kurven A und C (beginnend nach einer Einwirkungszeit von ungefähr 15—30 Min.) hervortritt.

Durch die stets gleichbleibenden Differenzen zwischen den entsprechenden Werten der Kurven A und C ist wohl der Beweis erbracht, daß zunächst ein Teil der durch Hydrolyse des Jods entstandenen unterjodigen Säure, des Jodhydroxyds, zur Absättigung der Lückenbindungen der Fette



Fig. 1 (Olivenöl).

bzw. der ungesättigten Fettsäuren dient und nachher die überschüssige unterjodige Säure quantitativ in Jodwasserstoffsäure umgewandelt wird.

Die Zunahme des Jodverbrauchs bei dieser sich abspielenden Reaktion — weiter unten als Reaktion III bezeichnet — entspricht der Höhe der sich

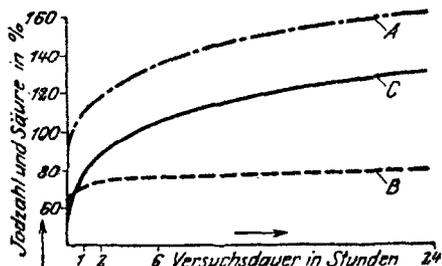


Fig. 2 (Ricinusöl).

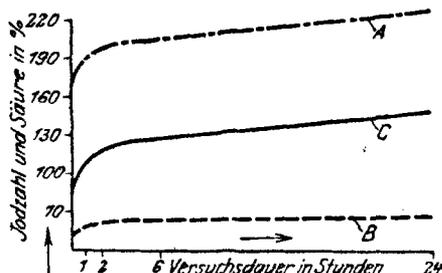


Fig. 3 (Leinöl)

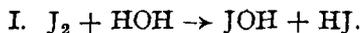
bildenden Säuremenge, wie aus der folgenden tabellarischen Übersicht der beim Ricinusöl auftretenden Differenzen zwischen dem entsprechenden Jodzahl-Wert und der hydrolytischen Jodzahl (5-Min.-Wert) und andererseits zwischen der gebildeten Säuremenge bei der entsprechenden Versuchsdauer und jener bei der Durchführung der hydrolytischen Jodzahl hervorgeht.

*Ricinusöl.* (Hydrolytische Jodzahl 87.7, hierbei gebildete Säure in % Jod 55.9.)

30 Min.		1 Stde.		2 Stdn.		6 Stdn.		24 Stdn.	
Jod- verbr.	Säure								
100.7	68.4	108.6	76.7	115.1	83.1	135.5	104.1	162.2	129.9
87.7	55.9	87.7	55.9	87.7	55.9	87.7	55.9	87.7	55.9
13.0	12.5	20.9	20.8	27.4	27.2	47.8	48.2	74.5	74.0

Der Chemismus der bei der Einwirkung von alkoholischen Jodlösungen und Wasser auf Fette sich abspielenden Reaktionen ist auf Grund des bisher Besprochenen folgendermaßen zu deuten:

a) Die Jodwasserstoffsäure entsteht zum Teil (50%) bei der Hydrolyse:



b) Ein Teil der hierbei entstandenen unterjodigen Säure wirkt im Sinne des Reaktionsschemas<sup>6)</sup>:



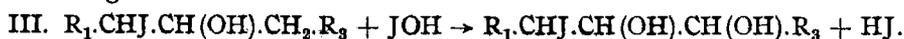
Eine wertvolle Stütze für diese Auffassung enthält die Feststellung A. Grüns<sup>7)</sup> über die Anlagerung von unterchloriger Säure an die ungesättigten Säuren der Fette bei der Behandlung mit Chlorwasser.

c) Die weitere Entstehung von Jodwasserstoffsäure aus der für die obige Addition nicht verbrauchten unterjodigen Säure ist wahr-

<sup>6)</sup> B. M. Margosches und W. Hinner, Chem. Umschau 31, 41 [1924].

<sup>7)</sup> A. Grün, Ztschr. d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 171 [1924].

scheinlich auf folgenden Reaktionsverlauf zurückzuführen, wobei möglicherweise das gebildete organische Reaktionsprodukt eine weitere Umwandlung erfährt:



Aus den Versuchsergebnissen ist auch zu entnehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der sich abspielenden Reaktion III von Fall zu Fall eine verschiedene ist.

Durch mannigfache Versuchsreihen konnten wir feststellen, daß neben dem Jodzahl-Wert, der sich nach einer Einwirkungsdauer von 5 Min. ergibt, der der Hüblschen Jodzahl entspricht, insbesondere der nach einer 24-stündigen Einwirkungsdauer erhaltene Wert, den wir der Kürze halber als Überjodzahl, (Per-Jodzahl, P.-J.-Z.) bezeichnen wollen, von Bedeutung ist.

Untersucht man beispielsweise die bezüglichlichen Verhältnisse bei Ricinusöl und Olivenöl, Ölen, die bekanntlich nahezu die gleiche Jodzahl haben, so zeigt sich, daß sie sich durch ihre Überjodzahl von einander unterscheiden lassen, was gewiß auch rein wissenschaftlich genommen eine interessante Tatsache bildet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion III hängt unter den obwaltenden Umständen von der Natur des betreffenden Produktes ab. Man erreicht z. B. beim Ricinusöl nach 24 Stdn. fast den doppelten Betrag der nach 5 Min. erhaltenen Jodzahl, während die Überjodzahl des Olivenöls nur um  $\frac{1}{3}$  den nach 5 Min. erhaltenen hydrolytischen Jodzahl-Wert übersteigt.

Die Verhältnisse werden anschaulich gemacht, wenn man in ein Koordinatensystem auf die Ordinate die hydrolytische Jodzahl (5-Min.-Wert) und die Überjodzahl (24-Stdn.-Wert), auf die Abszisse die entsprechenden Versuchszeiten einträgt. Verbindet man die erhaltenen zwei Jodzahl-Punkte durch eine Gerade, so schließt diese einen Winkel mit der Abszissenachse ein, dessen Größe in einer bestimmten Beziehung zur chemischen Natur des untersuchten Produktes steht, die durch die im Folgenden angeführten Verhältniszahlen versinnbildlicht wird<sup>8)</sup>.

Olivenöl: Ölsäure	2 : 1	Linolsäure: Ölsäure	2 : 1
Leinöl: Linolsäure	3 : 2	Ricinarsäure: Ölsäure	3 : 1
Ricinusöl: Ricinarsäure	4 : 3	Ricinarsäure: Linolsäure	3 : 2

Eine Verallgemeinerung der aufgefundenen Regelmäßigkeiten kann nur eine Studie unter Heranziehung einer Anzahl weiterer ungesättigter chemisch-reiner Fettsäuren (Linolen-, Clupanodon-, Eruca-, Iso-ölsäure u. a. m.), synthetisch hergestellter Glyceride (unter Berücksichtigung der Isomerieverhältnisse) und von verschiedenen Fetten gestatten. Auch auf Untersuchungen verschiedener Ölsorten des gleichen Öles müßte dann Bedacht genommen werden.

Abschließend kann wohl gesagt werden, daß bereits die vorliegenden Versuchsergebnisse den Schluß gestatten, daß bei andauernder Einwirkung von alkoholischer Jodlösung und Wasser auf Fette (etwa 24 Stdn.) enthaltene bzw. entstandene Hydroxylgruppen, wie auch veresterte Carboxylgruppen die Reaktionsgeschwindigkeit der zuletzt verlaufenen Reaktion III in besonderem Maße erhöhen.

<sup>8)</sup> Von einer physiko-chemischen Behandlung dieser Frage sehen wir vorläufig ab.