

0.3972 g Sbst.: 0.1328 g Ag, 0.0335 g Ni. — 0.2239 g Sbst.: 0.0481 g N. — 0.2628 g Sbst.: 0.0700 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

[(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][Ag(NH₃)₂]₂ + 6 H₂O. Ber. Ni 8.98, Ag 33.05, N 21.45, C 7.31, H 4.63.
Gef. „ 8.43, „ 33.45, „ 21.47, „ 7.26, „ 3.88.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel den besten Dank aussprechen.

4. H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt: Beitrag zur Theorie der Fetthärtung.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Der von dem einen von uns erstmalig verfolgte Gedanke des quantitativen Nachweises von Gemischen ungesättigter Stoffe auf Grund der verschiedenen Aktivität mehrfacher Bindungen¹⁾ hat sich als fruchtbar erwiesen. Das Verhalten gegenüber Halogenen gestattet in geeigneten Fällen, ungesättigte Stoffe auf halogenometrischem Wege in einfacher Weise nebeneinander quantitativ zu erkennen. Von Interesse ist die partielle Absättigung bei mehrfach ungesättigten Stoffen. Eine schärfere Differenzierung in addierende und nicht-addierende Doppelbindungen erlaubt die Anwendung des halogen-ähnlichen Rhodans, dessen Umsetzungen auf titrimetrischem Wege verfolgt werden können (Rhodanometrie). Diese Differenzierung zeigt sich z. B. bei der *Linolsäure* und ihren Estern, die mit Brom Tetrabromderivate liefern, während die Rhodan-Anlagerung bei dem einer Doppelbindung entsprechenden Wert stehen bleibt. Bei dem vor kurzem beschriebenen Beispiel der *Elaeo-stearinsäure*²⁾ sättigt Brom unter normalen Versuchsbedingungen zwei, bei geeigneter Belichtung aber drei Doppelbindungen ab, während Rhodan nur mit einer Doppelbindung reagiert.

Die Anwendungsmöglichkeiten einer Methode der quantitativen Erkennung von Gemischen ungesättigter Verbindungen auf dem angedeuteten Wege sind mannigfaltige. Wir haben im besonderen die Analysierung von Fetten bisher verfolgt, deren ungesättigte Bestandteile auf Grund ihrer verschiedenen Aktivität für die vorliegenden Versuche ein geeignetes Material boten. Bei allen Fetten, die mehrfach ungesättigte Bestandteile enthalten, ist die Rhodanzahl (Rh.-Z.) eine charakteristische Fett-Konstante. Je höher die Diskrepanz von Jodzahl und Rhodanzahl ist, je größer ist der Anteil an mehrfach ungesättigten Glyceriden. In zahlreichen Fällen haben sich die Prozentgehalte der ungesättigten Bestandteile ermitteln lassen, ein mitunter — z. B. bei der Feststellung des Prozentgehaltes der die Trocknung hervorrufenden *Elaeo-stearinsäure* im Holzöl — auch technisch wichtiges Ergebnis. Aus Rhodanzahl und Jodzahl läßt sich weiterhin die Zusammensetzung eines Gemisches von drei Fetten ermitteln. Schließlich kann jede Änderung der ungesättigten Bestandteile in Gemischen verschiedener Stoffe, die sich bei physikalischer oder chemischer Beeinflussung vollzieht

¹⁾ B. 55, 2255 [1922]; A. 429, 247 [1922]; B. 56, 2521 [1923], 58, 216, 1560 [1925]; Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 35, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 51, 3 [1926].

²⁾ B. 59, 1390 [1926].

(Polymerisation, Hydrierung, Sauerstoff-Bindung usw.) in geeigneten Fällen quantitativ verfolgt werden. Über die Untersuchung ätherischer Öle mit ungesättigten Bestandteilen verschiedener Aktivität und über das Verhalten mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe (z. B. der Butadiene) berichten wir später. Vorliegende Veröffentlichung soll die Anwendung der Rhodanometrie an einem weiteren Beispiel der Fettanalyse schildern, nämlich an dem Beispiel der Fetthärtung.

Die Härtung der Fette, die ausgeht von der Idee W. Normanns, die katalytische Wasserstoff-Anlagerung nicht wie Sabatier im Gas- oder Dampfzustand, sondern im flüssigen Zustand des zu härtenden Stoffes vorzunehmen, ist in technischer Beziehung zu hoher Vollkommenheit gebracht worden³⁾. Dagegen bedürfen die sich abspielenden chemischen Prozesse noch intensiver wissenschaftlicher Bearbeitung. Die so einfach aussehende Hydrierung ungesättigter Säuren gestaltet sich unter den Bedingungen der technischen Fetthärtung zu einem in Wirklichkeit recht komplizierten Vorgang. Neben den Problemen der Nickel-Katalyse sind hauptsächlich zwei Fragen zu beantworten: 1. Wie geht die Wasserstoff-Anlagerung bei einem Gemisch von einfach und mehrfach ungesättigten Glyceriden, wie es in den zu härtenden Fetten vorliegt, vor sich? 2. Welche Reaktionsprodukte bedingen die Härtung, d. h. die Erhöhung des Schmelzpunktes?

I. Die Frage 1 ist nicht nur theoretisch als ein Problem interessant, das unsere Kenntnisse über die Aktivität mehrfacher Bindungen in der Konkurrenz der Wasserstoff-Anlagerung bereichern kann, sondern sie ist auch praktisch von Bedeutung. Ein zu Genußzwecken bestimmtes Härtungsprodukt sollte in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften den vom menschlichen Organismus am besten verwerteten natürlichen Speisefetten entsprechen. Diese enthalten außer Glyceriden gesättigter Säuren ungesättigte Bestandteile in bestimmter Menge, und zwar ganz überwiegend als Verbindungen der Ölsäure. Linolsäure z. B. kommt in den Speisefetten nicht oder nur in wenigen Prozenten vor. Der Härtungsprozeß sollte also derart geleitet werden, daß er mehrfach ungesättigte Glyceride in einfach ungesättigte überführt, ohne die bereits vorhandenen einfach ungesättigten Fettsäuren anzugreifen. Eine derart selektive Hydrierung wäre also den Anforderungen der Ernährung weit besser angepaßt als etwa eine totale Härtung, die sämtliche ungesättigte Bestandteile zum Verschwinden bringt⁴⁾. Aus der Patentliteratur ist zu ersehen, daß Versuche, den Härtungsprozeß in der angedeuteten Weise zu regeln, schon gemacht worden sind⁵⁾.

Über die Hydrierung von Gemischen ungesättigter Fettsäuren bzw. ihrer Glyceride gibt die Literatur widersprechende Auskunft. Nach Bömer⁶⁾ wird in einem Gemisch von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure erstere langsamer hydriert, erkennbar an den inneren Jodzahlen des Gemisches. Marcusson und Meyerheim⁷⁾ kommen mit der gleichen Untersuchungs-Methode zur gegenteiligen Ansicht, nämlich, daß die Hydrierung gleich-

³⁾ siehe das Kapitel über Fetthärtung in Ubbelohdes „Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette“, Bd. IV, S. 193—368.

⁴⁾ siehe Diskussions-Bemerkung von Lehmann im Anschluß an den Vortrag von Bömer, Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **24**, 108 [1912].

⁵⁾ Amer. Pat. 1135351; siehe auch Moore, Seifensied.-Ztg. **1917**, S. 651.

⁶⁾ Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **24**, 108 [1912].

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. **27**, 201 [1914].

zeitig an allen ungesättigten Bestandteilen angreift. Ubbelohde und Svanoe⁸⁾ stimmen der Anschauung von Bömer bei Untersuchung der ungesättigten Säuren des Cottonöles zu; ihre bei Tran-Fettsäuren gefundenen Ergebnisse stehen im Widerspruch mit dem Befunde von Marcusson und Meyerheim. Armstrong und Hilditch⁹⁾ schlossen aus dem Grad der Wasserstoff-Aufnahme im Verlaufe der Härtung von Olivenöl, Baumwollsamööl, Leinöl und Waltran, daß die Reaktion keine monomolekulare ist, sondern zuerst die stärker ungesättigten Glyceride hydriert werden. Thomas¹⁰⁾ ist gegenteiliger Ansicht; er spricht sich für die monomolekulare Reaktion aus. Zweifellos wird auf der Art der Härtung der widersprechende Befund mit bernhen.

II. Bei der Frage nach der Konstitution der bei der Härtung entstehenden Fettsäuren interessieren weniger evtl. entstehende gesättigte Glyceride, als vielmehr die bei den Bedingungen der technischen Fetthärtung aus mehrfach ungesättigten Bestandteilen sich bildenden einfach ungesättigten Säuren. Sie brauchen nicht nur durch die Ölsäure repräsentiert zu werden. Besonderes Interesse verdienen vielmehr die bei Zimmer-Temperatur festen einfach ungesättigten Glyceride, die an der „Härtung“ einen erheblichen Anteil haben, auf deren Entstehung sogar — wie an dem nachstehenden Beispiel der Härtung des Erdnußöles gezeigt werden wird — der ganze Härtungsprozeß beruhen kann. Das Entstehen von Isomeren der Ölsäure läßt sich in folgenden Fällen annehmen:

a) Die Hydrierung greift bei mehrfach ungesättigten Bestandteilen an verschiedenen Stellen des Moleküls an und bleibt bei einfach ungesättigten Glyceriden stehen. So kann die Linolsäure z. B., wenn wir die Struktur einer Octadecadien-(9,12)-säure-(1) zugrunde legen, je nach dem Angriffspunkte 9,10-Ölsäure oder das 12,13-Isomere liefern. Daneben ist auch die Entstehung der stereoisomeren Elaidinformen möglich, ohne daß wir die noch nicht genügend identifizierte α - und β -Linolsäure zur Diskussion heranzuziehen brauchen. Wenn die Hydrierung analog der Bromierung sich gestaltet — was infolge der „auflockernden“ Wirkung des Carboxyls nicht anzunehmen ist — so müßte die der Carboxylgruppe entferntere Doppelbindung zuerst abgesättigt werden, es könnte also Ölsäure oder Elaidinsäure entstehen. Denn je näher die Doppelbindung am Carboxyl steht, je schwieriger ist bekanntlich die Bromierung; 2,3-Ölsäure addiert Brom äußerst schwer. Skita¹¹⁾ fand bei der Hydrierung von Aldehyden und Ketonen, daß die Doppelbindung um so leichter hydriert wird, je näher sie der Carboxylgruppe steht. Wenn wir für die Linolsäure die von Fokin aufgestellte, aber meist abgelehnte¹²⁾ Formel mit konjugierten Doppelbindungen annehmen, so müßte bei der Hydrierung zunächst die 12,13-Säure entstehen.

b) Die vorhandene Ölsäure wird elaidiniert. In der Tat wies C. W. Moore (loc. cit.) nach, daß bei der katalytischen Hydrierung der Ölsäure Elaidinsäure entstand.

c) Die Doppelbindung der vorhandenen Ölsäure oder der durch die partielle Reduktion mehrfach ungesättigter Bestandteile entstehenden einfach ungesättigten Säuren erleidet durch irgendwelche Einflüsse eine Verschiebung. Auch hier können die Versuche von Moore herangezogen werden, der isomere Ölsäuren bei der Hydrierung der 9,10-Ölsäure erhielt. Die Ursache der Verschiebung kann z. B. in einer bei der hohen Temperatur der Hydrierung, besonders gegen Ende der Reaktion, eintretenden Wasserstoff-Abspaltung zu erblicken sein. Derartige Dehydrierungen bei Gegenwart von Nickel sind bekannt¹³⁾. W. Normann¹⁴⁾ erwähnt Versuche, bei denen gegen Ende der Fett-

⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. **32**, 257, 269, 276 [1919]; Svanoe, Dissertat., Stuttgart 1915.

⁹⁾ Chem. Umschau **27**, 17 [1920]. ¹⁰⁾ Chem. Umschau **27**, 66 [1920].

¹¹⁾ B. **45**, 3579 [1912].

¹²⁾ A. Grün: Analyse der Fette und Wachse, Verlag J. Springer, 1925, S. 19.

¹³⁾ vergl. J. v. Braun, Ztschr. angew. Chem. **35**, 5 [1922].

¹⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 438 [1922].

härtung die Jodzahlen stiegen, und das amerikanische Patent 1144589¹⁵⁾ erzeugt trocknende Öle aus schlecht trocknenden Ölen hoher Jodzahl durch Wasserstoff-Anlagerung und darauffolgende Abspaltung, verschiebt also auf diesem Weg den Ort der Doppelbindung.

Die nach den genannten Möglichkeiten entstehenden, bei Zimmer-Temperatur festen, ungesättigten Säuren kommen in natürlichen Fetten nicht vor, sie sind typisch für gehärtete Fette. Daher geben Williams und Bolton¹⁶⁾ in einer interessanten Studie diese bei der Bleisalz-Alkohol-Methode von den flüssigen ungesättigten Bestandteilen abgetrennten und im Gemisch mit gesättigten Säuren durch ihre Jodzahl nachgewiesenen isomeren Ölsäuren als Erkennungsmittel gehärteter Fette an. In der Benennung dieser Säuren läßt die Literatur die nötige Klarheit vermissen. Teils werden mit „Isoölsäure“ alle noch nicht genauer untersuchten festen Isomeren der Ölsäure bezeichnet, ohne Rücksicht auf die Stellung der Doppelbindung, teils wird darunter die 10.11-Säure vom Schmp. 44–45° verstanden, die aus der Oxy-stearinsäure durch Wasser-Abspaltung entsteht, und auf deren Bildung die alte Fetthärtungs-Methode der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und darauffolgender Wasserdampf-Destillation bestand. Vesely¹⁷⁾ hat vor kurzem diese „Isoölsäure“ und andere bei der Destillation der 10-Oxy-stearinsäure entstehende Säuren genauer studiert.

In den nachstehenden Untersuchungen haben wir zunächst die erste der beiden aufgeworfenen Fragen experimentell zu klären versucht. Mit der Identifizierung der Isomeren der Ölsäure, die bei der technischen Fetthärtung entstehen, ist der Mitarbeiter des einen von uns, Hr. Kormann, beschäftigt. Die Abtrennung derselben aus den Gemischen zahlreicher anderer Fettsäuren ist sehr umständlich und zeitraubend. Zur Identifizierung erscheint die Darstellung der noch nicht bekannten isomeren Ölsäuren mit verschiedener Lage der Doppelbindung auf anderem Wege angezeigt.

Angriffspunkt des Wasserstoffs bei der Hydrierung.

Die Bestimmung der einfach und mehrfach ungesättigten Glyceride nebeneinander konnte die Frage, in welcher Weise der Wasserstoff angreift, klären. In dem einfachen Fall, daß die ungesättigten Bestandteile durch die Glyceride der Ölsäure und der Linolsäure repräsentiert werden (Arachisöl, Mandelöl, Olivenöl, Rüböl, Sesamöl, Maisöl, Mohnöl, Sonnenblumenöl usw.), gibt die Feststellung der Jodzahl und der rhodanometrischen Jodzahl sofort den Prozentgehalt dieser Glyceride und damit auch die Summe der gesättigten Glyceride und des Unverseifbaren — als Differenz bis 100 — an. Wir haben nun bei dem Härtingsprozeß in kurzen Intervallen gezogene Proben in der beschriebenen Weise analysiert. Da wir über eine geeignete Apparatur für die Hydrierung nicht verfügten, wurden uns von industrieller Seite derartige Proben zur Verfügung gestellt.

A. Härtung von Erdnußöl.

Dieses Öl enthält neben gesättigten Bestandteilen nur die Glyceride von Linolsäure und Ölsäure, deren Menge je nach der Herkunft be-

¹⁵⁾ zit. nach Normann, l. c.

¹⁶⁾ „The Recognition of hydrogenated oils“, Analyst **49**, 460 [1924].

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4], **39**, 230 [1926].

trächtlich schwanken kann¹⁸⁾. Das zur Untersuchung benutzte Öl hatte die J.-Z. 85.8 und die Rh.-J.-Z. 69.4. Nach den uns gemachten Angaben wurde unter Anwendung von Nickel als Katalysator bei ca. 200° im Autoklaven hydriert. Die Entnahme der Proben erfolgte von 15 zu 15 Min., die Härtung wurde nach 135 Min. bei einem Schmp. von ca. 30.5° des gehärteten Fettes beendet. Die Ergebnisse der Analysen sind aus der folgenden Tabelle und aus der kurvenmäßigen Darstellung ersichtlich. Die J.-Z. ist stets nach der von uns früher beschriebenen bromometrischen Methode¹⁹⁾, die sich vorzüglich bewährt, bestimmt worden.

Härtung von Erdnuß-Öl.

| Zeit | Rh.-J.-Z. | J.-Z. | % Glyceride der | | Bemerkungen |
|--------------|-----------|-------|-----------------------------|-----------------|-------------------|
| | | | Ölsäure oder Isomerer | Linol- säure | |
| Beginn | 69.3 | 85.8 | 61.2 | 19.2 | Flüssig |
| Nach 15 Min. | 70.8 | 86.1 | 64.3 | 17.7 | mit geringem |
| „ 30 „ | 70.2 | 81.2 | 68.1 | 12.9 | Bodensatz |
| „ 45 „ | 69.1 | 79.0 | 68.4 | 11.5 | Starker Bodensatz |
| „ 60 „ | 69.3 | 78.5 | 69.4 | 10.7 | |
| „ 75 „ | 72.1 | 75.2 | 79.9 | 3.5 | Sehr dickflüssig |
| „ 90 „ | 71.0 | 74.6 | 78.1 | 4.1 | |
| „ 105 „ | 71.9 | 72.0 | 82.9 | 0.1 | Fest |
| „ 135 „ | 72.1 | 72.6 | 83.8 | — | |

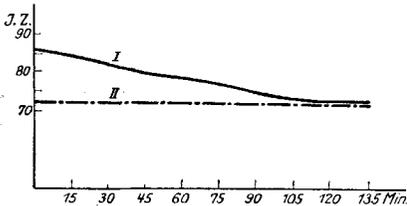


Fig. 1. Erdnuß-Öl.

I. Bromometrisch,

II. rhodanometrisch bestimmte Jodzahl.

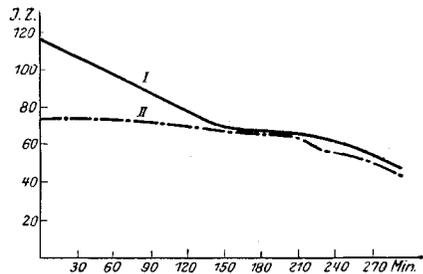


Fig. 2. Sonnenblumenkern-Öl.

I. Bromometrisch,

II. rhodanometrisch bestimmte Jodzahl.

Das auffallendste Ergebnis dieser Versuche ist, daß die Werte für die Rh.-J.-Z. während des ganzen Härtungsvorganges innerhalb der Fehlergrenze gleich bleiben. Auch die gesättigten Anteile sind in ihrer Menge nahezu konstant geblieben, denn die um wenige Einheiten schwankenden Prozentgehalte enthalten, da sie als Differenz von 100 errechnet werden, die Summe

¹⁸⁾ H. P. Kaufmann und H. Wette, Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **35**, 712 [1925] und E. Schnelle, Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **51**, 23 [1926].

¹⁹⁾ Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **35**, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **51**, 3 [1926].

der Fehler der rhodanometrischen und bromometrischen Bestimmung. Die Menge an gesättigten Glyceriden und Unverseifbarem hat sich also beim Härtingsprozeß nicht erhöht. Wie ist nun der höhere Schmelzpunkt des gehärteten Fettes zu erklären? Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Linolsäure bei dem Härtingvorgang verschwunden ist, denn J.-Z. und Rh.-J.-Z. sind gleich geworden. Diese gleichen Werte zeigen weiter an, daß evtl. entstandene Isomere der Ölsäure sich wie diese gegenüber Rhodan verhalten. In dem Prozentsatz des Ölsäure-glycerids können also Isomere mit enthalten sein. Die eingetretene Härting deutet auf die Entstehung derartiger Glyceride von höher schmelzenden, einfach ungesättigten Fettsäuren hin. Einen exakten Aufschluß darüber kann nur die präparative Aufarbeitung erbringen.

Mit Hilfe der Bleisalz-Alkohol-Methode in der von Twitchell angegebenen Ausführungsform zerlegten wir die nach 135 Min. entnommene Probe nach der Verseifung in die flüssigen und festen Fettsäuren.

3.2 g Fettsäuren, aus dem gehärteten Fett durch Verseifung in üblicher Weise gewonnen, lieferten nach Überführung in die Bleisalze, Trennung derselben mit 95-proz. Alkohol und Zersetzung der getrennten Bleisalze mit Essigsäure 1.55 g feste Säuren und 1.6 g flüssige Säuren. Letztere hatten die J.-Z. 89.7 und erwiesen sich als reine Ölsäure. Die festen Säuren zeigten die J.-Z. 59.3, enthielten also über die Hälfte ungesättigte Fettsäuren. Daraus berechnen sich folgende Prozentgehalte:

| | |
|--------|--|
| 51 % | Glyceride der Ölsäure, |
| 32.8 % | „ „ festen Isomeren der Ölsäure, |
| 16.5 % | „ „ gesättigten Säuren und Unverseifbares. |

Der Gehalt an Glycerid der Ölsäure ist also um rund 10% kleiner geworden. Die ermittelte Menge der gesättigten Glyceride — die sich bei dem Versuch nicht änderte — stimmt überein mit der aus Jodzahl und Rh.-J.-Z. errechneten. Zwei Folgerungen können gezogen werden: 1. Ein Teil der ursprünglichen Ölsäure bzw. des Glycerids ist in eine bei Zimmer-Temperatur feste isomere Verbindung umgelagert worden. 2. Bei der Reduktion der Linolsäure sind nur feste, einfach ungesättigte Säuren entstanden.

Die Annahme, daß die gefundene Ölsäure z. T. aus reduzierter Linolsäure stammt, z. T. aus unveränderter Ölsäure besteht — von der also mehr als 10% zu festen Säuren isomerisiert worden sind —, scheidet mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus, da in dem weiter unten beschriebenen Beispiel der Härting des Sonnenblumenöles aus Linolsäure keine Ölsäure entstand.

B. Härting des Sonnenblumenkern-Öles.

Das untersuchte Öl hatte die J.-Z. 117.0 und die Rh.-J.-Z. 72.5. Die Hydrierung wurde nach den uns gemachten Mitteilungen gleichfalls mit Nickel als Katalysator vorgenommen, bei 200° im Autoklaven. Doch wurde sie wesentlich länger fortgesetzt; nach 285 Min. war ein Härtingprodukt vom Schmp. 48° erzeugt. Die rhodanometrische und bromometrische Untersuchung der nach bestimmten Zeiten gezogenen Proben ergab das der Tabelle auf S. 56 und der Fig. 2 auf S. 54 entsprechende Bild:

Auch bei diesem Versuch bleibt die Rh.-J.-Z. anfangs auf gleicher Höhe, während die J.-Z. sinkt, ein Beweis dafür, daß die Hydrierung zunächst an der Linolsäure angreift. Ehe völlige Übereinstimmung der Werte erreicht ist, fällt die Rh.-J.-Z. um einige Einheiten, um nach 195 Min. mit der J.-Z. auf den gleichen Wert (62–63) zu gelangen. Der Prozentgehalt an gesättigten Glyceriden ist aber, wie die Berechnung aus J.-Z. und Rh.-J.-Z. ergibt, zu

Härtung von Sonnenblumenkern-Öl.

| Zeit in Min. | Rh.-J.-Z. | J.-Z. |
|--------------|-----------|-------|
| Beginn | 72.8 | 117 |
| 15 | 72.5 | 113.6 |
| 30 | 72.9 | 105.4 |
| 45 | 71.5 | 98.2 |
| 60 | 72.5 | 93.6 |
| 75 | 71.4 | 88.9 |
| 105 | 71.0 | 84.3 |
| 120 | 67.0 | 75.0 |
| 150 | 63.0 | 67.1 |
| 195 | 62.6 | 63.0 |
| 210 | 61.2 | 62.8 |
| 225 | 54.1 | 59.1 |
| 255 | 47.7 | 55.7 |
| 270 | 46.4 | 50.6 |
| 285 | 40.5 | 44.4 |

diesem Zeitpunkt um rund 16% gestiegen, und zwar auf Kosten der ursprünglich vorhandenen Menge Linolsäure. Der größere Teil derselben ist zu einfach ungesättigten Säuren geworden, deren Menge mit der ursprünglich vorhandenen Ölsäure zusammen rund 70% ausmacht. Da Rhodan in seiner Reaktion einen Unterschied zwischen der Ölsäure und ihren Isomeren nicht erkennen läßt, so muß auf Grund der titrimetrischen Bestimmung anheimgestellt bleiben, welche Isosäuren vorliegen. Die Konsistenz der Probe von 210 Min. läßt annehmen, daß auch hier feste, einfach ungesättigte Verbindungen entstanden sind. Bei fortgesetzter Hydrierung tritt überraschend eine neue Diskrepanz zwischen J.-Z. und Rh.-J.-Z. auf, die im Maximum 8 Einheiten beträgt. Falls Hydrierung und Probe-Entnahme unter völlig gleichmäßigen Bedingungen vor sich gegangen sind, weist diese Diskrepanz darauf hin, daß ungesättigte Stoffe entstanden sind, die wohl mit Brom, nicht aber mit Rhodan, Additionsreaktionen eingehen. So könnte beispielsweise durch Dehydrierung eine Verschiebung der Doppelbindung in größere Nähe des Carboxyls eingetreten sein. Daß Polymerisationsprodukte sich bildeten (evtl. durch gegenseitige Absättigung der Doppelbindungen innerhalb des Glycerid-Moleküls), die mit Brom unter Depolymerisation reagieren, nicht aber mit Rhodan, ist ebenfalls möglich. Die präparative Aufarbeitung, die zur Feststellung der ungesättigten festen Glyceride nötig ist, erhält durch diese titrimetrischen Feststellungen wertvolle Hinweise.

Auch in diesem Fall wurde die präparative Trennung nach der Bleisalz-Alkohol-Methode durchgeführt. Benutzt wurde die Probe, entnommen nach 210 Min., bei der J.-Z. und Rh.-J.-Z. gleich waren. Die abgetrennten flüssigen Säuren bestanden nur aus Ölsäure und zwar in einer Menge, die der Ölsäure im ursprünglichen Fett fast gleich war (rund 33%). Die festen Säuren zeigten die Jodzahl 49.6 und bestanden aus 28% gesättigten Säuren und 34% Isosäuren, bezogen auf die Gesamtmenge der Säuren. Die Iso-Ölsäuren stammen aus der Linolsäure, die daneben noch 15% gesättigte Säuren geliefert hat.

In Kürze zusammengefaßt, lassen die beschriebenen Versuche folgende Feststellungen zu: Bei den untersuchten Proben des Erdnußöls ist die Hydrierung verhältnismäßig gelinde vorgenommen, bei dem Sonnenblumenkernöl

viel weiter getrieben worden. Trotzdem läßt sich für beide Fälle — für das Sonnenblumenkernöl allerdings nur bis zu der nach 210 Min. entnommenen, aber bei Zimmer-Temperatur schon festen Probe — sagen, daß die Ölsäure nicht reduziert worden ist. In einem Fall blieb ihre Menge gleich, in dem anderen verringerte sie sich infolge Isomerisierung um einen kleinen Betrag. Die Hauptrolle spielte bei der Härtung die Linolsäure. Aus ihr entstanden Säuren, die bei Zimmer-Temperatur fest sind, und zwar beim Erdnußöl nur einfach ungesättigte feste Säuren; die Menge der gesättigten Anteile änderte sich nicht. Beim Sonnenblumenkernöl stieg infolge längerer Härtung bis zu einer Versuchsdauer von 210 Min. auch die Menge der gesättigten Anteile auf Kosten der Linolsäure an, während der überwiegende Teil der letzteren wiederum zu einfach ungesättigten festen Säuren reduziert wurde. Erst nach der genannten Zeit setzte die Reduktion der Ölsäure und der mittlerweile entstandenen Isomeren ein. Gleichzeitig traten Verschiebungen der Doppelbindungen zutage — erkennbar an der auftretenden Diskrepanz von Jodzahl und rhodanometrischer Jodzahl — die man mit Dehydrierungen erklären kann, deren Wesen aber noch nicht genügend geklärt ist.

Da wir in Kürze infolge gütiger Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft im Besitz einer Normannschen Härtungs-Apparatur für Laboratoriumszwecke sein werden, sollen auch andere, unter verschiedenen Bedingungen selbst gehärtete Fette untersucht werden. Gemeinsam mit Hrn. Brocke studierte der eine von uns bereits gehärtete Trane, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll. Da die Zusammensetzung der Trane noch wenig geklärt ist, können auf Grund unserer Methoden ermittelte Ergebnisse nur mit großer Vorsicht ausgewertet werden.

W. Normann²⁰⁾ hat als ein erstrebenswertes Ziel der Fetthärtung die Sättigung der Linol- bzw. Linolensäure bis zur Entstehung einfach ungesättigter Säuren bezeichnet. Eine Regelung der Katalyse derart, daß die Hydrierung bei der gewünschten Zwischenstufe stehen bleibt, ist bis jetzt nicht möglich gewesen. Bei dem Fall des untersuchten Erdnußöles hat die Fabrikation das Ziel erreicht, allein auf Grund der Empirie. Eine Methode der Betriebskontrolle, die es gestattet, zu jedem Zeitpunkt des Fetthärtungs-Prozesses die Mengenverhältnisse der einfach und mehrfach ungesättigten Glyceride titrimetrisch festzustellen, dürfte willkommen sein. Wir glauben daher, daß die Rhodanometrie der Fette auch in der Fetthärtungs-Industrie mit Erfolg angewandt werden kann.

²⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 438 [1922].