

**Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**

1936, Nr. 6.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

10. Juni.

**227. G. Rankoff: Über die Umwandlung von Ölsäure in Elaidinsäure und ein Verfahren zur Fettspaltung unter gleichzeitiger Vermehrung der festen Fettsäuren.**

[Aus d. Technolog. Institut d. Universität Sofia.]

(Eingegangen am 9. April 1936.)

Ausgehend von der von F. Boudet<sup>1)</sup> festgestellten und von vielen anderen Autoren<sup>2)</sup> bestätigten Tatsache, daß die salpetrige Säure auf die Ölsäure elaidinierend wirkt, sowie von der Feststellung M., C. und A. Saytzeffs<sup>3)</sup>, daß auch schweflige Säure Ölsäure in Elaidinsäure umzuwandeln vermag, nahm S. Fokin<sup>4)</sup> an, daß die elaidinierende Wirkung dieser Körper darauf zurückzuführen ist, daß sie in 2 Modifikationen vorkommen. Von dieser theoretischen Voraussetzung ausgehend, kam er zur Schlußfolgerung, daß auch andere Stoffe, die in 2 Modifikationen vorkommen, elaidinierend wirken könnten. Um die Richtigkeit seiner Annahme zu beweisen, prüfte er die Wirkung der phosphorigen Säure, die nach den Untersuchungen A. E. Arbusows<sup>5)</sup> auch 2 Modifikationen bildet, sowie die Wirkung der unterphosphorigen Säure auf die Ölsäure. Er fand, daß die Ölsäure sich beim Erhitzen mit nicht zu großen Mengen phosphoriger oder unterphosphoriger Säure im Wasserstoffstrom oder noch besser in einem zugeschmolzenen Rohr auf über 170° in ein Produkt mit einem Erstarrungspunkt von 28—29° umwandelt.

Durch unsere früheren<sup>6)</sup> Untersuchungen über die Wirkung von gesättigter Natriumbisulfid-Lösung auf die Ölsäure und Erucasäure, unter den Bedingungen M., C. und A. Saytzeffs<sup>7)</sup> oder auch bei Temperaturen unter 170° und in kürzerer Zeit, haben wir nachgewiesen, daß Natriumbisulfid bzw. schweflige Säure nicht die elaidinierenden Agenzien sind, sondern der sich beim Zerfall dieser Körper unter den Versuchsbedingungen bildende freie Schwefel.

Deshalb vermuteten wir, daß auch die von S. Fokin festgestellte elaidinierende Wirkung der phosphorigen und unterphosphorigen Säure nicht

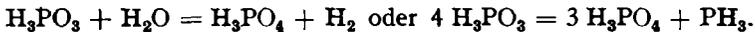
<sup>1)</sup> A. 4, 1 [1832].<sup>2)</sup> B. 57, 99 [1924]; Journ. prakt. Chem. [2] 181, 293 [1931].<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 50, 73 [1894].<sup>4)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 1068 [1910].<sup>5)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 161, 293, 687 [1906].<sup>6)</sup> B. 62, 2712 [1929]; 63, 2139 [1930]; 64, 619 [1931].<sup>7)</sup> l. c.

darauf zurückzuführen ist, daß diese Säuren in 2 Modifikationen bestehen können.

S. Fokin nahm nur aus dem Grund eine elaidinierende Wirkung dieser Säuren an, weil das gewonnene Rohprodukt einen höheren Erstarrungspunkt hatte als die Ölsäure. Er hatte jedoch daraus keine Elaidinsäure isoliert, so daß ihre Entstehung nicht bewiesen ist.

Wir haben daher die Einwirkung der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure auf die Ölsäure noch einmal untersucht.

Da S. Fokin nichts Genaueres über die Mengenverhältnisse der von ihm zur Durchführung der Reaktion verwendeten Komponenten angibt, sondern nur mitteilt, daß er eine Mischung von Ölsäure mit „nicht großen Mengen“ krystallinischer phosphoriger oder unterphosphoriger Säure erhitzt hat, so haben wir die Wirkung dieser Säuren auf die Ölsäure in Abwesenheit und Anwesenheit von Wasser geprüft, wobei wir auf ein und dieselbe Menge Ölsäure, verschiedene, aber bestimmte Mengen dieser Säuren verwendeten (Tabelle 1 u. 2). Dadurch haben wir festgestellt, daß beim Erhitzen von Ölsäure mit phosphoriger Säure mit oder ohne Wasser, bei 200—220° das gewonnene Rohprodukt immer einen Erstarrungspunkt von 26—30° besitzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnten wir jedoch keine Elaidinsäure vom Schmp. 44.4° isolieren, denn der Schmp. der erhaltenen Krystalle erhöhte sich ununterbrochen; schließlich ergab sich ein Schmp., der je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten bei 49—51° bis 61—62° lag (Tabelle 1). Es ist klar, daß es sich nicht um Elaidinsäure handelte. Die phosphorige Säure wirkt daher nicht elaidinierend auf die Ölsäure. Mit diesen Versuchen haben wir auch gezeigt, daß unabhängig davon, ob die Reaktion in Gegenwart oder unter Ausschluß von Wasser durchgeführt wird, die phosphorige Säure sich beim Erhitzen der Reaktionsmischung auf 220° nicht unter Bildung von Wasserstoff oder Phosphorwasserstoff zersetzt. Dies bestätigt vollkommen die Feststellung von W. N. Ipatieff und C. Freitag<sup>9)</sup>, daß die phosphorige Säure beim Erhitzen mit Wasser sich bei Temperaturen unter 270° oder 330° nicht zersetzt gemäß den Gleichungen:



Bei Versuchen mit Ölsäure und unterphosphoriger Säure haben wir gefunden, daß das gewonnene Rohprodukt einen Erstarrungspunkt von 24—27° hat. Aus diesem Produkt konnten wir jedoch reine Elaidinsäure (Schmp. 44.4°) isolieren. Es sei bemerkt, daß beim Öffnen des Rohres ein Knall zu hören war, und Phosphorwasserstoff-Geruch auftrat, da die unterphosphorige Säure sich unter diesen Bedingungen zersetzt ( $2 \text{H}_3\text{PO}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$ )<sup>9)</sup>. Die Elaidinierung der Ölsäure erfolgt also unter Bedingungen, bei denen die unterphosphorige Säure nicht existenzfähig ist. Wenn man dies in Betracht zieht und ebenso die Tatsache, daß die phosphorige Säure und die Phosphorsäure auf die Ölsäure nicht elaidinierend wirken, so ist es schwer zu sagen, ob die unterphosphorige Säure das eigentliche elaidinierende Agens ist.

Da wir bei früheren Untersuchungen festgestellt haben, daß der freie Schwefel elaidinierend auf die Ölsäure wirkt, so war es von Interesse, die

<sup>9)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **215**, 398 [1933].

<sup>9)</sup> Gmelin-Krauts Handbuch der anorgan. Chemie, Bd. I (3), S. 106 [1911].

Wirkung des freien Phosphors auf die Ölsäure zu untersuchen. Die Versuche haben ergeben, daß beim Erhitzen von Ölsäure mit gewöhnlichem Phosphor in einem zugeschmolzenen Rohr bei 200—220° die Ölsäure und ebenso auch der Phosphor unverändert bleiben (Tabelle 3); Phosphor ist also kein elaidinierendes Agens. Wurde jedoch die Reaktion unter denselben Bedingungen mit gewöhnlichem oder rotem Phosphor bei Gegenwart von Wasser ausgeführt, so verwandelten sich 60—70% der Ölsäure in Elaidinsäure. Das Reaktionsprodukt war in flüssigem Zustand farblos, unabhängig davon, ob die für die Versuche verwendete Ölsäure ein Präparat „Kahlbaum“ oder „Ölsäure techn.“ war. Dabei haben wir festgestellt, daß ein Teil des Phosphors mit dem Wasser reagiert und Phosphorwasserstoff, unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und Phosphorsäure bildet, während nach den Untersuchungen von W. N. Ipatieff und C. Freitag<sup>10)</sup> über die Oxydation des Phosphors mit Wasser nur Wasserstoff, Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphorsäure entstehen. Die Auffindung von unterphosphoriger Säure zeigt, daß sich bei der Oxydation des Phosphors mit Wasser bei 220° auch niedrigere Säuren bilden. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß unter diesen Bedingungen etwa 60—70% der Ölsäure sich in Elaidinsäure verwandeln, während wir weiter oben gesehen haben, daß die phosphorige Säure und die Phosphorsäure nicht elaidinierend wirken. Bei der Ausführung der Reaktion mit Ölsäure, Phosphor und Wasser entstand viel mehr Elaidinsäure als mit unterphosphoriger Säure allein; diese Reaktionsbedingungen sind also für die Elaidinsäure-Bildung günstiger. Der Rest des nicht umgesetzten Phosphors blieb unverändert, und nur bei einigen Versuchen entstanden sehr geringe Mengen hellroten Phosphors; der gewöhnliche Phosphor fand sich immer in der wäßrigen Flüssigkeit. Führte man die Reaktion mit rotem Phosphor durch, so verwandelte sich der nicht umgesetzte Phosphor in hellroten Phosphor, der sich immer auf der Grenzfläche zwischen der wäßrigen Flüssigkeit und der Ölschicht aufhielt. Damit stellten wir zum ersten Mal fest, daß der gewöhnliche Phosphor hydrophil und der rote Phosphor hydrophob ist.

Daß Fette und Öle beim Erhitzen in Autoklaven nur mit Wasser über 200° oder mit Wasser und kleinen Mengen (1—3%) CaO, MgO oder ZnO und Zn-Pulver oder mit verdünnten Mineralsäuren (Schwefelsäure, schweflige Säure bzw. Bisulfite) u. a. bei 160—200° fast quantitativ in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten werden, ist schon längst<sup>11)</sup> bekannt und wird in der Industrie ausgenützt.

Zur Gewinnung von Stearinsäure werden am häufigsten solche Fette und Öle benützt, die außer den Glyceriden der gesättigten Fettsäuren auch bedeutende Mengen von Ölsäure-glyceriden enthalten (Talg, Knochenfett, Palmöl usw.). Die Ausbeute an festen Fettsäuren ist aber von Bedeutung für die Stearin-Industrie. Angesichts unserer Erfahrungen über die Umwandlung von Ölsäure in Elaidinsäure hielten wir es daher für geboten, das Ver-

<sup>10)</sup> l. c.

<sup>11)</sup> L. Ubbelohde, *Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette*, III. Bd., 2. Aufl. [1929]; J. Lewkowitsch, *Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse*, II. Bd. [1905]; E. Böhm, *Die Fabrikation der Fettsäuren*, Stuttgart 1932.

halten einiger Fette und Öle gegenüber dem Schwefel und Phosphor bei ihrer Erhitzung in Anwesenheit von Wasser zu untersuchen.

Unsere Versuche haben gezeigt, daß Olivenöl, Palmöl, Rindstalg und Rinderknochenfett bei 3—4-stdg. Erhitzen mit Schwefel (1%) oder Phosphor (3%) in Anwesenheit von Wasser (50%) im zugeschmolzenen Rohr bei 220° fast quantitativ in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten werden. Das gewonnene Fettsäure-Gemisch enthielt viel mehr feste Fettsäuren, als dasjenige, welches man aus dem entsprechenden Fett durch Verseifung mit Basen und Spaltung der gewonnenen Seifen mit verdünnter Mineralsäure enthielt (Tabelle 7 u. 9). Daß der Mehrgehalt an festen Fettsäuren in unseren Versuchen bei Gegenwart von Schwefel oder Phosphor und Wasser, auf die Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure zurückzuführen ist, sieht man am deutlichsten aus den Jod-Zahlen der gewonnenen festen Fettsäuren (Tabelle 7 und 9). Während die bei den Versuchen mit Schwefel erhaltenen Fettsäuren in flüssigem Zustand dieselbe oder sogar eine etwas gelbere Farbe als das verwendete Fett hatten, waren die unter Verwendung von rotem Phosphor gewonnenen Fettsäuren in flüssigem Zustand fast farblos und in festem schneeweiß. Gleichzeitig mit der Fettspaltung und der Erhöhung des Anteils der festen Fettsäuren wurde auch eine Bleichung der erhaltenen Fettsäuren erreicht. Diese Bleichung ist auf das stark reduktive Milieu, in welchem sich der Prozeß vollzieht, zurückzuführen, auf die Bildung von Phosphorwasserstoff, unterphosphoriger und phosphoriger Säure. Wegen ihrer Reinheit eignen sich die so gewonnenen Fettsäuren vorzüglich zur Verarbeitung auf Stearin, Seifen usw., ohne daß sie vorher z. B. durch Destillieren gereinigt werden müßten, was bei der Gewinnung nach dem Säureverfahren oder dem gemischten Verfahren unvermeidlich ist, bei welchen ebenfalls eine Vermehrung der festen Fettsäuren infolge Bildung von Iso-ölsäure aus Ölsäure erzielt wird. Zudem ist die Destillation mit einem Verlust von Fettsäuren (etwa 2—5%) infolge Bildung des sogenannten Stearinpechs verbunden; auch haben die so gewonnenen Fettsäuren einen strengeren Geruch.

In letzter Zeit haben S. H. Bertram und E. C. S. Kipperman<sup>12)</sup> bewiesen, daß Seifen aus elaidinierten Ölen eine bedeutend größere Waschwirkung aufweisen als solche aus nicht-elaidinierten Ölen. Daraus folgt, daß die nach unserem Verfahren dargestellten Fettsäuren sich sehr gut für die Seifenindustrie eignen werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### A) Versuche mit Ölsäure und phosphoriger Säure in Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser.

In einem zugeschmolzenen Rohr wurde eine Mischung von 10 g Ölsäure „Kahlbaum“ (Jod-Zahl 89.42, nach Hanus) und 0.05—5 g kryst. phosphoriger Säure einige Std. auf 220° erhitzt. Bei einigen Versuchen wurden noch 10 ccm Wasser hinzugefügt. Nach Abkühlung des Rohres auf 15—20° hatte sich die Ölsäure in eine krystallisierte Substanz umgewandelt. Das Rohr wurde nach dem Öffnen bis zum Schmelzen der Krystalle erhitzt und in ein Becherglas mit Wasser entleert. Zur vollständigen Entfernung der

<sup>12)</sup> C. 1936 I, 673.

phosphorigen Säure wurde einige Male mit Wasser ausgekocht und aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert (Eis-Kochsalz-Mischung). Die Ausbeute von 1.5—2.3 g (15—23%), Schmp. 45—47°, war unabhängig davon, ob die Reaktion in An- oder Abwesenheit von Wasser durchgeführt wurde. Bei weiterem Umkrystallisieren erhöhte sich der Schmp. auf 58—62°. Elaidinsäure (Schmp. 44.4°) konnten wir nicht isolieren.

Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Phosphorige Säure in g ..	0	0.05*)	0.10*)	0.15*)	1.00*)	0.10	0.30	5.00
Dauer des Erhitzens in Stdn.	8	6	6	6	4	6	6	3
Krystall- masse {	Ausbeute in g	0	1.4	1.8	2.3	1.8	1.6	1.9
	Schmp. gereinigt	—	50—52	49—51	49—52	61—62	49—51	53—55

\*) Diese Versuche wurden ohne Wasser ausgeführt.

### B) Versuche mit Ölsäure und unterphosphoriger Säure.

Die Versuche wurden mit 10 g Ölsäure „Kahlbaum“ (Jod-Zahl 89.42 nach Hanus) und 0.2—2 ccm etwa 50-proz. unterphosphoriger Säure in Anwesenheit von 10 ccm Wasser ausgeführt, unter den gleichen Bedingungen wie die Versuche unter A.

Beim Öffnen der Rohre hörte man einen Knall und verspürte den charakteristischen Geruch nach Phosphorwasserstoff; vor das offene Ende des Rohres gehaltenes Silbernitrat-Papier färbte sich sofort dunkel. Die gewonnenen Krystalle (Erstarrungs-Pkt. 26—28°) wurden so aufgearbeitet wie bei den Versuchen unter A. Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 2.7—3.9 g (27—39%) vom Schmp. 42—43°. Der Schmelzpunkt stieg nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol auf 44.4° und veränderte sich nach weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Die Krystalle zeigten  $n_D^{20} = 1.4308$  und die Jod-Zahl (nach Hanus) 89.32. Es handelte sich also um Elaidinsäure.

Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Unterphosphorige Säure etwa 50-proz. in ccm	0.2	0.5	2.0	
Dauer des Erhitzens in Stdn. ....	4	4	4	
Krystall- masse {	Ausbeute in g .....	2.7	3.1	3.9
	Schmp. gereinigt .....	44.4	44.4	44.4

### C) Versuche mit Ölsäure und weißem Phosphor bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasser.

Beim 8-stdg. Erhitzen von 10 g Ölsäure mit 0.2—0.4 g Phosphor im Rohr auf 220° blieben die Ölsäure und der Phosphor unverändert. Beim Öffnen des Rohres entwickelte sich kein Gas.

Erhitzte man jedoch 10 g Ölsäure „Kahlbaum“ mit 0.2—0.7 g Phosphor und 10 ccm Wasser im Rohr etwa 2—4 Stdn. bei 220°, so verwandelte sich die Ölsäure in eine schneeweiße Krystallmasse vom Schmp. 30—35°, während ein Teil des Phosphors unverändert blieb. Diese Krystalle schmolzen zu einer farblosen Flüssigkeit, obwohl die verwendete Ölsäure (Jod-Zahl

nach Hanus 89.34) schwach gelblich war. Bei 2 mit braun gefärbter Ölsäure „techn.“ vorgenommenen Versuchen haben wir schneeweiße Krystalle erhalten, die im geschmolzenen Zustande schwach gelblich waren. Bei einigen Versuchen verwandelte sich ein kleiner Teil des nicht umgesetzten Phosphors in roten Phosphor. Beim Öffnen der Rohre hörte man einen Knall, der charakteristische Geruch nach Phosphorwasserstoff trat auf, und ein vor das offene Ende des Rohres gehaltenes Silbernitrat-Papier färbte sich dunkel. Die, wie unter A beschrieben, erhaltene wäßrige Lösung enthielt unterphosphorige Säure, phosphorige Säure und Phosphorsäure.

Die erhärtete Fettschicht wurde zur völligen Beseitigung der Phosphorsäuren einige Male mit Wasser ausgekocht und aus 95-proz. Alkohol (Eis-Kochsalz-Mischung) umkrystallisiert. Ausbeute 5.9—6.8 g, Schmp. 42—43°. Nach neuerlichem Umkrystallisieren stieg der Schmp. auf 44.4° und erhöhte sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr. Derselbe Körper zeigte  $n_D^{100} = 1.4308$  und Jod-Zahl (nach Hanus) 89.64. Die Krystalle bestanden aus Elaidinsäure.

Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Gewöhnlicher Phosphor in g	0.2*)	0.4*)	0.30	0.35	0.70
Dauer des Erhitzens in Stdn.	8	8	4	4	4
Krystall- masse {	Ausbeute in g	—	5.9	6.4	6.8
	Schmp. gereinigt	—	44.4	44.4	44.4

\*) Diese Versuche wurden ohne Wasser ausgeführt.

#### D) Versuche mit Ölsäure, dunkelrotem Phosphor und Wasser.

Den zu den Versuchen verwendeten dunkelroten Phosphor haben wir nach der von Th. Weyl<sup>13)</sup> angegebenen Methode vorbereitet (Kochen mit einer 10-proz. Lösung von Natriumcarbonat).

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie bei C.

Auch hier verwandelte sich die Ölsäure in eine schneeweiße Krystallmasse, welche im geschmolzenen Zustand farblos war; der größere Teil des verwendeten Phosphors reagierte nicht mit; er war von hellroter Farbe und befand sich nicht am Grunde der wäßrigen Flüssigkeit, sondern am unteren Teil der Fettschicht. Beim Öffnen des Rohres wurden dieselben Erscheinungen beobachtet wie bei den Versuchen C. In der wäßrigen Flüssigkeit konnten wir die Anwesenheit von unterphosphoriger, phosphoriger Säure und Phosphorsäure nachweisen. Die Krystallmasse zusammen mit dem anhaftenden roten Phosphor wurde einige Male mit Wasser ausgekocht und auf 15—20° abkühlen gelassen, wobei die Fettschicht auskrystallisierte. Die Krystallmasse wurde in Alkohol aufgelöst und durch ein vorher gewogenes Filter gegossen. Auf dem Filter verblieb der rote Phosphor, der zuerst mit Alkohol und dann mit Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Das Alkohol-Filtrat wurde in Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, wobei 5.8—7.2 g vom Schmp. 42—43° erhalten wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war der konstante Schmp. 44.4° erreicht.  $n_D^{100} = 1.4308$ , Jod-Zahl (nach Hanus) 89.58. Es handelte sich also um Elaidinsäure.

Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 4.

<sup>13)</sup> B. 39, 1313 [1906].

Tabelle 4.

Dunkelroter Phosphor in g .....	0.2	0.3	0.6	0.6
Dauer des Erhitzens in Stdn. ....	3	3	3	2
Krystall- masse { Ausbeute in g .....	5.8	6.3	6.7	6.9
{ Schmp. gereinigt .....	44.4	44.4	44.4	44.4
Nichtumgesetzter Phosphor in g .....	0.1588	0.2139	0.3750	0.4122

E) Versuche mit Olivenöl, Palmöl, Rindstalg oder Rinderknochenfett, dunkelrotem Phosphor und Wasser.

Für die Gesamt-fettsäuren, die aus den bei den Versuchen verwendeten Fetten erhalten wurden, wurden von vornherein die Neutralisationszahlen sowie ihr Gehalt an festen Fettsäuren ermittelt. Die letzteren wurden nach der von L. V. Cocks, B. C. Christian und G. Harding<sup>14)</sup> beschriebenen Methode bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Fettsäuren aus	Olivenöl	Palmöl	Rindstalg	Rinderknochenfett
N.-Z. d. Gesamt-fettsäuren .....	200.24	208.32	201.37	200.32
Feste Fettsäuren in % .....	12.24	45.86	54.32	44.60

Die Versuche wurden ausgeführt durch 3-stdg. Erhitzen von 20 g des betr. Fettes, 0.6 g Phosphor und 10 ccm Wasser bei 220° im zugeschmolzenen Rohr. Für die Veränderungen, die der Phosphor durchmacht, gilt auch hier das bei den Versuchen D beobachtete.

Der Inhalt der Rohre wurde auf dieselbe Weise verarbeitet wie bei den Versuchen D, nur daß hier die mit Wasser gewaschene Fettmasse in Äther gelöst wurde. Die Äther-Lösung wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Der Äther-Rest wurde im Wasserbade im Kohlensäurestrom bis zum beständigen Gewicht getrocknet. An Proben des so erhaltenen Fettes wurde die Säurezahl bestimmt, und aus letzterer und der Neutralisationszahl der Gesamt-fettsäuren wurde der Spaltungsgrad nach der Formel:  $x = \frac{100 \times \text{N.-Z.}}{\text{N.-Z. d. Gesamt-fettsäuren}}$  errechnet. An Proben des Fettes wurde auch der Gehalt an festen Fettsäuren nach der Methode von L. V. Cocks, B. C. Christian und G. Harding<sup>14)</sup> festgestellt, und von den erhaltenen festen Säuren die Jod-Zahl bestimmt. Aus diesen Jod-Zahlen wurde der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren, als Elaidinsäure errechnet.

Die Ergebnisse der Versuche ersieht man aus den Tabellen 6 und 7.

Tabelle 6.

Art des Öles	Olivenöl	Palmöl	Rindstalg	Rinderknochenfett
Spaltungsgrad .....	96.3	97.4	97.1	97.4
Nichtumgesetzter Phosphor in g..	0.3684	0.3523	0.3413	0.3556

<sup>14)</sup> Analyst 56, 368 [1931]; C. 1931 II, 931.

<sup>15)</sup> 1. c.

Tabelle 7.

Fettsäuren aus	Feste Fettsäuren in %		Jod-Zahl d. festen Fettsäuren	% ungesätt. feste Fett- säuren in d. gesamten fest. Fettsäuren, ber. aus	
	Vor d. Versuch	Nach d. Versuch		Jod-Zahl	Differenz
Olivenöl .....	12.24	61.20	70.63	79.64	80.00
Palmöl .....	45.86	73.29	34.82	38.71	37.42
Rindstalg .....	54.32	80.88	31.20	34.68	32.83
Rinderknochenfett .....	44.60	76.24	39.42	43.82	41.50

F) Versuche mit Olivenöl, Palmöl, Rindstalg, oder Rinderknochenfett, Schwefel und Wasser.

Die Versuche wurden ausgeführt durch 3-stdg. Erhitzen von 20 g Fett, 0.2 g Schwefel und 10 ccm Wasser auf 220° im Rohr.

Beim Öffnen der Rohre verspürte man einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Die wäßrige Flüssigkeit enthielt kleine Mengen Schwefelsäure. Die Fettschicht wurde mit Wasser bis zur Beseitigung der Schwefelsäure ausgelaugt und weiter auf dieselbe Weise verarbeitet, wie die bei den Versuchen E erhaltene Fettmasse. An Proben des Reaktionsproduktes wurden dieselben Bestimmungen vorgenommen, wie bei den Versuchen unter E.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die Tabellen 8 und 9.

Tabelle 8.

Art des Öles	Olivenöl	Palmöl	Rindstalg	Rinderknochenfett
Spaltungsgrad .....	95.7	96.8	96.1	96.3

Tabelle 9.

Fettsäuren aus	Feste Fettsäuren in %		Jod-Zahl d. festen Fettsäuren	% ungesätt. feste Fett- säuren in d. gesamten fest. Fettsäuren, ber. aus	
	Vor d. Versuch	Nach d. Versuch		Jod-Zahl	Differenz
Olivenöl .....	12.24	58.41	69.40	77.16	79.04
Palmöl .....	45.86	72.98	32.54	36.17	37.16
Rindstalg .....	54.32	80.12	26.74	29.73	32.20
Rinderknochenfett .....	44.60	75.42	35.38	39.34	40.86