

428. Hans Paul Kaufmann und Josef Baltes: Die Errechnung der Zusammensetzung von Fetten mit Hilfe ihrer Kennzahlen (Studien auf dem Fettgebiet, 46. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 15. November 1937.)

Die „systematische Fettanalyse“ erstrebt die möglichst genaue Ermittlung der Einzelkomponenten von Fetten und Fettprodukten. Eine derartige Kenntnis ist für die rein wissenschaftliche Fettchemie ebenso wichtig wie für die Technik. Soll aber die systematische Analyse eines Fettes nicht wie bisher eine Forschungsaufgabe sein, sondern in die tägliche Praxis übergehen, so müssen leicht zu handhabende Methoden zur Verfügung stehen. Das bisherige Kennzahlen-System, dessen Dürrtigkeit sich mehr und mehr fühlbar macht, muß durch eine feinere und mannigfaltigere Arbeitsweise ersetzt oder dazu ausgestaltet werden.

Dieses Ziel auf dem Gebiet der eigentlichen Fettbausteine, der Glyceride, zu erreichen, ist schwer. Trotz beachtlicher Fortschritte, es seien hier nur die Arbeiten von A. Bömer und T. P. Hilditch genannt, steckt sogar die qualitative Analyse auf diesem Gebiet noch in den Anfängen. Viel ist aber schon erreicht, wenn wir über Art und Menge der vorhandenen Fettsäuren unterrichtet sind. Hier sind die ungesättigten Säuren für die Eigenschaften und die Verwendbarkeit der Fette in erster Linie von Bedeutung. Sie durch einfach durchzuführende, maßanalytische Verfahren — der eine von uns faßte jüngst die titrimetrische Bestimmung ungesättigter Stoffe in dem Ausdruck „Enometrie“ zusammen — einzeln nebeneinander zu erkennen, hat zuerst die Rhodanometrie gelehrt. Die Mehrzahl der Fette enthält nur Ölsäure und Linolsäure als ungesättigte Bestandteile, deren quantitative Bestimmung, im Gemisch mit gesättigten Säuren, heute in einfacher Weise gelingt. Etwas umständlicher gestaltet sich die Analyse bereits, wenn zugleich Linolensäure vorhanden ist, wie es z. B. beim Leinöl der Fall ist. Zu diesen Säuren traten neben den hochungesättigten Tranfett-säuren in jüngster Zeit die Vertreter der konjugiert ungesättigten Natur-säuren, so die Eläostearinsäure und die Licansäure (Keto-eläostearin-säure), die als trocknendes Prinzip technisch wichtiger Anstrichfette (Holzöl, Oiticicaöl) besondere Aufmerksamkeit verdienen. Mit Hilfe von Rhodanzahl, Teiljodzah¹⁾, Hydrierjodzah¹⁾ und Dienzahl lassen sich auch derartige, sehr kompliziert zusammengesetzte Gemische quantitativ analysieren, wie wir in jüngster Zeit an verschiedenen Beispielen zeigen konnten. Eine notwendige Grundlage ist natürlich die qualitative Analyse; ihre Vernachlässigung und die kritiklose Anwendung der neuen Methoden auf qualitativ ungenügend untersuchte Stoffe müssen Verwirrung stiften.

Bei der Auswertung der Analysenergebnisse haben wir bisher aus den Kennzahlen des Fettes den Gehalt an Glyceriden errechnet, aus dem Gemisch

¹⁾ Diesen Ausdruck möchten wir für die teilweise Absättigung vorhandener Doppelbindungen mit Hilfe der von dem einen von uns bereits vor Jahren beschriebenen bromometrischen Methode verwenden, die Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln benutzt (vergl. H. P. Kaufmann: Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1935, S. 35). Sie liefert bei Holzöl usw. ganz vorzügliche Ergebnisse. Der Ausdruck „partielle Jodzah¹⁾“ wird mit Rücksicht auf anderweitige Versuche (s. B. 62, 392. [1929]) absichtlich nicht herangezogen.

der vorher isolierten Säuren die Zusammensetzung der letzteren. So sind in den „Deutschen Einheitsmethoden“ der DGF²⁾ auch die Gleichungen für die Errechnung auf beiden Wegen wiedergegeben worden. Diese Handhabung ist aus verschiedenen Gründen nicht immer berechtigt. Einmal entspricht die Angabe der Zusammensetzung eines Fettes in Prozenten der Glyceride einzelner Säuren nicht den tatsächlichen Verhältnissen, denn einfache Triglyceride liegen in der Regel in Naturprodukten nicht vor; zum mindesten der größere Teil ist in gemischten Glyceriden enthalten. Die Methoden der systematischen Fettanalyse sind noch nicht so weit vervollkommenet, daß man den Anteil der einzelnen reinen und gemischten Glyceride bestimmen kann. Zum anderen ist es bei vielen hochungesättigten Fetten außerordentlich schwierig, selbst unter Anwendung größter Vorsichtsmaßnahmen, die Fettsäuren quantitativ und unverändert zu isolieren. Dies gilt insbesondere für Säuren mit konjugierten Doppelbindungen. Wir haben daher bei derartigen Fetten schon den Gehalt an Fettsäuren direkt aus den Kennzahlen des Fettes berechnet³⁾. Diese Art der Auswertung der Versuchsergebnisse beseitigt die oben angedeuteten Unstimmigkeiten und bietet außerdem den Vorteil, daß die dabei benutzten Gleichungen nach ganz geringfügigen Abänderungen auch für Fettsäuregemische benutzt werden können. Die Notwendigkeit dafür ist dann gegeben, wenn nicht das Fett selbst, sondern seine Gesamtfettsäuren untersucht werden müssen, weil der Gehalt an Unverseifbarem so hoch ist — über 1% —, daß dadurch die Größe der Kennzahlen wesentlich beeinflusst wird.

Wir geben zunächst eine Zusammenstellung der Gleichungen für die in der Praxis am häufigsten vorkommenden Fälle, wobei wir uns folgender Abkürzungen bedienen:

Hydrierjodzahl	HJZ	Eläostearinsäure	E
Jodzahl	JZ	Licansäure	Li
Teil-Jodzahl	TJZ	Linolensäure	Le
Rhodanzahl	RhZ	Linolsäure	L
Dienzahl	DZ	Ölsäure	Ö
		Gesättigte Säuren	G
		Unverseifbares	Uv
		Glycerinrest	Gl

Die theoretischen Werte der Kennzahlen sind in den Gleichungen nur bis auf die erste Dezimale angegeben:

	HJZ	TJZ	RhZ	DZ
Eläostearinsäure	273.7	182.5	91.3	91.3
Licansäure	260.6	—	86.9	86.9
Linolensäure	273.7	—	182.5	—
Linolsäure	181.2	—	90.6	—
Ölsäure	89.9	—	89.9	—

Die Gleichungen für Linolensäure enthaltende Fette sind z. Tl. Näherungsformeln, in die folgende Werte eingesetzt werden:

	JZ	RhZ
Ölsäure	90.6	90.6
Linolsäure	$2 \times 90.6 = 181.2$	90.6
Linolensäure	$3 \times 90.6 = 271.8$	$2 \times 90.6 = 181.2$

²⁾ Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1930, S. 96—97.

³⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltes, B. 69, 2676, 2679 [1936].

Die Verwendung derartiger Nahrungsformeln ist vorzuziehen, da die exakten Gleichungen umständlich zu handhaben sind und die dafür notwendige Genauigkeit bei den Kennzahl-Bestimmungen bei weitem nicht erreicht wird. Wir verweisen in bezug auf die exakten Gleichungen auf das Schrifttum⁴⁾.

I) Fette, die Linolsäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

a) Es werden bestimmt:
JZ, RhZ, Uv.

$$I_r + \ddot{O} + G + U_v + Gl = 100$$

$$\frac{90.6}{100} I_r + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = RhZ$$

$$\frac{181.2}{100} I_r + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = JZ$$

Nach Umformung erhält man:

$$I_r = 1.104 (JZ - RhZ)$$

$$\ddot{O} = 1.113 (2RhZ - JZ)$$

$$G = 100 - U_v - Gl - I_r - \ddot{O}$$

b) Es werden bestimmt:
HJZ, RhZ, Uv.

$$L + \ddot{O} + G + U_v + Gl = 100$$

$$\frac{90.6}{100} L + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = RhZ$$

$$\frac{181.2}{100} L + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = HJZ$$

Nach Umformung erhält man:

$$L = 1.104 (HJZ - RhZ)$$

$$\ddot{O} = 1.113 (2RhZ - HJZ)$$

$$G = 100 - U_v - Gl - L - \ddot{O}$$

II) Fette, die Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

a) Es werden bestimmt:
JZ, RhZ, G, Uv.

$$Le + L + \ddot{O} + G + U_v + Gl = 100$$

$$2Le + I_r + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} RhZ$$

$$3Le + 2L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} JZ$$

Nach Umformung erhält man:

$$Le = -(100 - U_v - Gl - G) + 1.104 RhZ$$

$$L_r = (100 - U_v - Gl - G) - 1.104 (2RhZ - JZ)$$

$$\ddot{O} = (100 - U_v - Gl - G) - 1.104 (JZ - RhZ)$$

b) Es werden bestimmt:
HJZ, RhZ, G, Uv.

$$Le + L + \ddot{O} + G + U_v + Gl = 100$$

$$2Le + L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} RhZ$$

$$3Le + 2L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} HJZ$$

Nach Umformung erhält man:

$$Le = -(100 - U_v - Gl - G) + 1.104 RhZ$$

$$L_r = (100 - U_v - Gl - G) - 1.104 (2RhZ - HJZ)$$

$$\ddot{O} = (100 - U_v - Gl - G) - 1.104 (HJZ - RhZ)$$

III) Fette, die Eläostearinsäure, Linolsäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

a) Es werden bestimmt:
TJZ, RhZ, DZ, Uv.

$$E + I_r + \ddot{O} + G + U_v + Gl = 100$$

$$\frac{91.3}{100} E = DZ$$

$$\frac{91.3}{100} E + \frac{90.6}{100} L_r + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = RhZ$$

$$\frac{182.5}{100} E + \frac{181.2}{100} L_r + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = TJZ$$

b) Es werden bestimmt:
HJZ, RhZ, DZ, Uv.

$$E + L + \ddot{O} + G + U_v + Gl = 100$$

$$\frac{91.3}{100} E = DZ$$

$$\frac{91.3}{100} E + \frac{90.6}{100} L_r + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = RhZ$$

$$\frac{273.7}{100} E + \frac{181.2}{100} L_r + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = HJZ$$

4) H. P. Kaufmann: Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie 1935, S. 127.

Nach Umformung erhält man: Nach Umformung erhält man:

$$E = 1.095 \times DZ$$

$$L = 1.104 (TJZ - RhZ - DZ)$$

$$\ddot{O} = 1.113 (2RhZ - TJZ)$$

$$G = 100 - Uv - Gl - E - L - \ddot{O}$$

$$E = 1.095 \times DZ$$

$$L_i = 1.104 (HJZ - RhZ - 2DZ)$$

$$\ddot{O} = 1.113 (2RhZ + DZ - HJZ)$$

$$G = 100 - Uv - Gl - E - L_i - \ddot{O}$$

IV) Fette, die Licansäure, Linolsäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

Es werden bestimmt:

HJZ, RhZ, DZ, Uv.

$$Li + L + \ddot{O} + G + Uv + Gl = 100$$

$$\frac{86.9}{100} Li = DZ$$

$$\frac{86.9}{100} Li + \frac{90.6}{100} L + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = RhZ$$

$$\frac{260.6}{100} Li + \frac{181.2}{100} L + \frac{89.9}{100} \ddot{O} = HJZ$$

Nach Umformung erhält man:

$$L_i = 1.151 \times DZ$$

$$L_i = 1.104 (HJZ - RhZ - 2DZ)$$

$$\ddot{O} = 1.113 (2RhZ + DZ - HJZ)$$

$$G = 100 - Uv - Gl - L_i - L - \ddot{O}$$

V) Fette, die Eläostearinsäure, Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

a) Es werden bestimmt:

TJZ, RhZ, DZ, G, Uv.

$$E + Le + L + \ddot{O} + G + Uv + Gl = 100$$

$$E = \frac{100}{91.3} DZ$$

$$2Le + L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (RhZ - DZ)$$

$$3Le + 2L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (TJZ - 2DZ)$$

b) Es werden bestimmt:

HJZ, RhZ, DZ, G, Uv.

$$E + Le + L + \ddot{O} + G + Uv + Gl = 100$$

$$E = \frac{100}{91.3} E$$

$$2Le + L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (RhZ - DZ)$$

$$3Le + 2L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (HJZ - 3DZ)$$

Nach Umformung erhält man:

$$E = 1.095 \times DZ$$

$$Le = \begin{cases} -(100 - E - Uv - Gl - G) \\ + 1.104 (RhZ - DZ) \end{cases}$$

$$L = \begin{cases} (100 - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104 (2RhZ - TJZ) \end{cases}$$

$$\ddot{O} = \begin{cases} (100 - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104 (TJZ - RhZ - DZ) \end{cases}$$

Nach Umformung erhält man:

$$E = 1.095 \times DZ$$

$$Le = \begin{cases} -(100 - E - Uv - Gl - G) \\ + 1.104 (RhZ - DZ) \end{cases}$$

$$L = \begin{cases} (100 - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104 (2RhZ + DZ - HJZ) \end{cases}$$

$$\ddot{O} = \begin{cases} (100 - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104 (HJZ - RhZ - 2DZ) \end{cases}$$

VI) Fette, die Licansäure, Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

Zu bestimmen sind:

HJZ, RhZ, DZ, G, Uv.

$$Li + Le + L + \ddot{O} + G + Uv + Gl = 100$$

$$Li = \frac{100}{86.9} DZ$$

$$2Le + L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (RhZ - DZ)$$

$$3Le + 2L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (HJZ - 3DZ)$$

Nach Umformung erhält man:

$$L_i = 1.151 \times DZ$$

$$Le = \begin{cases} -(100 - L_i - Uv - Gl - G) \\ + 1.104 (RhZ - DZ) \end{cases}$$

$$L = \begin{cases} (100 - L_i - Uv - Gl - G) \\ - 1.104 (2RhZ + DZ - HJZ) \end{cases}$$

$$\ddot{O} = \begin{cases} (100 - L_i - Uv - Gl - G) \\ - 1.104 (HJZ - RhZ - 2DZ) \end{cases}$$

VII) Fette, die Licansäure, Eläostearinsäure, Linolensäure, Linolensäure, Ölsäure und gesättigte Säuren enthalten.

Zu bestimmen sind:

HJZ, RhZ, DZ, G, Uv.

Nach Umformung erhält man:

$$Li + E + Le + L + \ddot{O} + G + Uv + Gl = 100$$

$$Li + E = 1.122 \times DZ$$

$$Li + E = \frac{100}{89.1} DZ^5)$$

$$Le = \begin{cases} -(100 - Li - E - Uv - Gl - G) \\ + 1.104(RhZ - DZ) \end{cases}$$

$$2Le + L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (RhZ - DZ)$$

$$L = \begin{cases} (100 - Li - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104(2RhZ + DZ - HJZ) \end{cases}$$

$$3Le + 2L + \ddot{O} = \frac{100}{90.6} (HJZ - 3DZ)$$

$$\ddot{O} = \begin{cases} (100 - Li - E - Uv - Gl - G) \\ - 1.104(HJZ - RhZ - 2DZ) \end{cases}$$

Die angegebenen Gleichungen gelten nur für die Auswertung der Kennzahlen von Fetten. Sie können aber auch für die Bestimmung der Zusammensetzung von Fettsäuregemischen benutzt werden, wenn die entsprechenden Kennzahlen dieser Gemische eingesetzt werden. Außerdem fallen natürlich in den jeweiligen Gleichungen die Glieder Uv (Unverseifbares) und Gl (Glyceridrest) fort. Weiterhin ist zu beachten, daß die Gleichungen nur auf Fette, welche ausschließlich ungesättigte Fettsäuren der C₁₈-Reihe enthalten, angewandt werden dürfen. Ebenso bringt die Gegenwart größerer Mengen niedriger gesättigter Fettsäuren Ungenauigkeiten mit sich, da diese ja bei der Bestimmung nach Bertram nicht erfaßt werden. Unter Beachtung dieser Einschränkungen kann für den Glycerinrest der Betrag 4.5% eingesetzt werden.

Wie aus den angeführten Gleichungen ersichtlich, können in einigen Fällen verschiedene Kennzahlen der Errechnung zugrunde gelegt werden, so z. B. die Hydrierjodzahl oder die Jodzahl (II und III) bzw. die Teiljodzahl oder die Hydrierjodzahl (V). Hier kommt es darauf an, welche Kennzahl am einfachsten oder genauesten ermittelt werden kann. Bei Fetten, die Licansäure enthalten, scheidet die Jodzahl aus, da in Anbetracht der Enolisierung der Ketogruppe keine der bisher bekannten Methoden zu brauchbaren Werten führt.

429. Hans Paul Kaufmann und Siegfried Funke: Die Bestimmung der Hydroxylzahl mit Acetylchlorid und Pyridin. (Studien auf dem Fettgebiet, 47. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 15. November 1937.)

Vor kurzem haben wir eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung von Wasser in Fetten und anderen Stoffen mitgeteilt, die auf der Anwendung einer abgemessenen Menge von Acetylchlorid-Lösung in Toluol bei

⁵⁾ Hier ist der Mittelwert aus den Dienzahlen der Licansäure und Eläostearinsäure (89.1) eingesetzt.