

Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette

(vorläufige Mitteilung)

von

P. Pastrovich.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1904.)

Gelegentlich der Fortsetzung der Versuche über den Einfluß der Gegenwart verschiedener Eiweißkörper auf Fette¹ wurde die Beobachtung gemacht, daß besonders Leimsubstanz eine große fettspaltende Wirkung ausübt. Da die Herstellung einer bei 35° C. haltbaren Emulsion von geschmolzenem Fett und der Lösung der Eiweißkörper bei den meisten Fetten versagt, war anzunehmen, daß die Spaltung in noch vollkommenerer Weise bei Anwendung eines natürlichen Gemisches von Fett mit Leimsubstanz, wie dasselbe die rohen tierischen Fette darbieten, vor sich gehen müßte. Diesbezügliche Versuche hat vor einigen Jahren bereits E. Dieterich,² allerdings von einem anderen Gesichtspunkte ausgehend, angestellt und dabei für rohes Schweinefett und rohen Rindstalg konstatiert, daß bei achtwöchentlichem Stehenlassen dieser Rohfette bei der Temperatur von 30 bis 35° C. eine ziemlich beträchtliche Abspaltung freier Fettsäuren stattfindet.

Die vorliegenden Versuche sollten nun nicht nur die Spaltung rohen tierischen Fettes unter der angegebenen Behandlung

¹ P. Pastrovich und F. Ulzer, Ber. der Deutschen chem. Ges., 1903, 36, 209.

² Chem. Revue über die Fett- und Harzind., 1899, 6, 168, 181, 201.

nachweisen, sondern hauptsächlich bezwecken zu erfahren, ob und durch welche einfachen Mittel es möglich wäre, die Spaltung so weit zu führen, daß das Rohfett quantitativ oder wenigstens nahezu quantitativ in Fettsäuren und Glycerin zerlegt wurde, was speziell für Rohtalg in einzelnen Fällen auch von praktischem Wert wäre. Es wurden daher die Versuche vorerst mit rohem Rindstalg durchgeführt und mußten die diesbezüglichen Untersuchungen Dieterich's wiederholt werden. Hierbei ergaben sich insofern andere Resultate, als die Selbstspaltung in der Regel in viel schnellerer Zeit und bis zu einem bedeutend höheren Gehalte an freien Fettsäuren vor sich ging. Während Dieterich für rohen Rindstalg bei achtwöchentlichem Stehenlassen bei 30 bis 35° C. ein Ansteigen der Säurezahlen von 0·952 auf 69·385, beziehungsweise von 0·728 auf 43·78 und bei Gegenwart von 10% Wasser auf 64·23 beobachten konnte, wurden, wie aus den weiter unten folgenden Versuchstabellen ersichtlich ist, bedeutend höhere Säurezahlen meist schon nach 8 bis 14 Tagen erhalten.

Die Annahme, daß die Spaltung des Rohtalges wahrscheinlich durch die Zersetzungsprodukte der Leims substanz der das Fett einhüllenden Membranen verursacht wird, findet durch die Erfahrung der Praxis, daß geschmolzener Talg, welcher längere Zeit mit den Grieben stehen bleibt, schnell säuert, Bestätigung. Es sprechen dafür weiters die Ergebnisse der

Versuchsreihe I. Hierzu wurden die den rohen Talg einhüllenden Membranen isoliert, die etwa daran haftenden Fetteilchen abgeschabt (die Extraktion wurde absichtlich unterlassen) und anhaftendes Blut durch Abwischen mit feuchtem Filtrierpapier entfernt; die Membranen wurden hierauf an der Luft getrocknet und fein zerhackt. Dieselben wurden mit Kottonöl, welches mit mindestens 6% Wasser (der zur Spaltung nötigen Menge) versetzt worden war, zusammengebracht und in gut verschlossenen Flaschen in einem auf 35° C. erwärmten Raum im Dunkeln unter täglich einmaligem Umschütteln stehen gelassen; bei Versuch 3 wurden 2 cm^3 Normalschwefelsäure, bei Versuch 4 1 cm^3 Normalkalilauge zugesetzt.

		Versuch:	1	2	3	4
Säurezahl	zu Beginn		0·36	0·36	0·36	0·36
	nach 1 Tage		1·75	2·70	0·35	0·31
	» 2 Tagen		9·28	11·73	0·36	0·37
	» 3 »		18·16	17·79	0·37	—
	» 4 »		38·65	—	—	0·48
	» 5 »		64·15	34·10	0·62	—
	» 6 »		—	—	—	25·03
	» 7 »		—	57·69	1·20	—
	» 8 »		—	—	—	57·95
	» 9 »		101·59	84·18	2·43	—
	» 11 »		—	—	—	86·34
	» 12 »		—	102·11	3·86	—
	» 14 »		—	—	—	104·44
	» 15 »		—	112·78	7·47	—
» 19 »		—	121·57	11·41	120·00	
» 24 »		—	127·82	—	123·18	

Es wurden angewendet:

	Versuch:	1	2	3	4
Kottonöl		100	100	100	100 g
Membranen		10	5	5	5 g
Wasser		6	12	10	11 g
Normalschwefelsäure		—	—	2	— cm^3
Normalkalilauge		—	—	—	1 cm^3

Spaltung ist also in der Tat eingetreten und war dieselbe, wie vorauszusehen, bei Gegenwart von 10% Membranen größer als bei Anwendung der halben Menge derselben; Schwefelsäure verlangsamte die Fettspaltung bedeutend, während dieselbe bei Gegenwart von Kalilauge nur in den ersten Tagen verzögert wurde, dann stärker einsetzte, um schließlich mit der Spaltung des nur mit Membranen und Wasser versetzten Öls ziemlich gleichen Schritt zu halten.

Bei den folgenden Versuchen wurde Rohtalg von verschiedenen Körperteilen des Rindes verwendet, nachdem der-

selbe vorher von etwa anhaftendem Blut möglichst gereinigt und dann auf der Fettquetschmaschine zerkleinert worden war. Derselbe wurde, mit den entsprechenden Zusätzen versehen, in gut schließenden Gläsern im Dunkeln einer Temperatur von 35° C. dauernd ausgesetzt, wobei gleichzeitig ein Glas mit gemahlenem Rohtalg allein als Kontrollprobe hingestellt wurde. Die als zu Beginn der Versuche angegebenen Säurezahlen wurden durch Titrieren des betreffenden ausgeschmolzenen Rohtalges mit Zehntelnormalkalilauge in ätheralkoholischer Lösung ermittelt. Vor Untersuchung der einzelnen Proben wurde der Inhalt der Gläser gründlich durchgerührt, die entnommene Probe, wenn nötig, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade geschmolzen, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, das Fett filtriert, getrocknet und in ätheralkoholischer Lösung entweder mit Zehntel- oder mit Halbnormalkalilauge titriert.

Versuchsreihe II. Versuchsreihe III.

		Kleiner Kerntalg.	Talg von den Taschen.		
Versuch:		5	6	7	8
Säurezahl	zu Beginn	0·88	0·88	0·60	0·60
	nach 1 Tage . . .	—	—	4·54	6·92
	» 2 Tagen ..	—	—	19·81	66·45
	» 3 » ..	—	—	46·32	127·26
	» 5 » ..	160·09	170·06	88·44	152·54
	» 7 » ..	173·50	181·61	180·24	178·44

Angewendet wurden:

Versuch:	5	6	7	8
Rohtalg	100	100	100	100 g
Wasser	—	12	—	12 g

Versuchsreihe IV.

Rohtalg von den Eingeweiden (Bandelalg).

		Versuch:	9	10	11	12	13	14	15
Säurezahl	zu Beginn	2·64	2·64	2·64	2·64	1·36	1·36	0·36	
	nach 1 Tage ..	16·97	16·33	14·70	10·24	8·47	3·20	—	
	nach 3 Tagen	27·26	47·56	25·98	28·96	15·68	4·01	0·39	
	» 5 »	32·99	79·33	44·49	76·86	20·78	4·95	—	
	» 7 »	39·91	104·42	55·76	126·50	24·88	6·02	0·35	
	» 9 »	47·45	119·53	72·22	146·54	30·87	6·91	0·37	
	» 11 »	56·89	133·58	90·85	161·28	47·46	7·79	0·41	
	» 14 »	66·97	143·32	102·81	168·31	—	11·63	0·40	
	» 16 »	—	150·29	105·29	174·60	—	13·05	0·39	
	» 22 »	85·78	152·85	114·33	177·95	49·22	—	0·41	

Angewendet:

	Versuch:	9	10	11	12	13	14	15
Rohtalg	100	100	100	100	50	50	—	<i>g</i>
Wasser	—	12	18	9	12	9	9	<i>g</i>
$\frac{n}{2}$ Ammoniak	—	—	—	3	—	3	3	<i>cm³</i>
Kottonöl	—	—	—	—	50	50	100	<i>g</i>

Versuchsreihe V.

Rohtalg vom Netz; Temperatur bei Versuch 22: 17·5° C.

		Versuch:	16	17	18	19	20	21	22
Säurezahl	zu Beginn	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96	0·96
	nach 2 Tagen	4·90	6·75	4·97	2·65	1·14	3·57	2·01	
	» 9 »	13·43	45·67	47·71	11·41	2·10	16·16	8·37	
	» 16 »	18·19	87·34	107·64	33·74	3·22	21·28	16·75	
	» 23 »	20·67	124·43	145·25	53·66	18·12	24·42	27·63	
	» 30 »	22·07	135·63	154·52	67·16	31·23	25·56	32·97	
	» 37 »	27·55	146·18	159·40	80·86	37·35	27·29	40·96	
	» 44 »	—	156·81	160·21	86·65	41·39	28·19	48·43	
	» 72 »	28·10	156·69	164·51	97·71	42·14	31·65	61·94	

Verwendet wurden:

	Versuch:	16	17	18	19	20	21	22
Rohtalg	100	100	100	100	100	50	100	<i>g</i>
Derselbe geschmolzen . .	—	—	—	—	—	50	—	<i>g</i>
$\frac{n}{2}$ Ammoniak	—	—	1	3	5	—	—	<i>cm³</i>
Wasser	—	12	11	9	7	12	—	<i>cm³</i>

Die Versuche mußten hier unterbrochen werden.

Vor allem fallen die bei Rohtalg verschiedener Körperteile auftretenden Unterschiede in der Geschwindigkeit der Spaltung auf, welche ganz beträchtlich sind. Es dürfte diesem Umstande auch die Verschiedenheit zwischen den Dieterich'schen und den vorliegenden Beobachtungen zuzuschreiben sein. Aus Untersuchungen von Leopold Mayer¹ und vom Verfasser² ist bekannt, daß die Zusammensetzung des verschiedenen Körperteilen entnommenen Rindstalgcs ziemlich großen Schwankungen unterliegt und ist dies auch für andere tierische Fette konstatiert worden. Nach den vorliegenden Versuchen tritt bei oleinreicherem Rohtalg eine größere Spaltungsgeschwindigkeit auf als bei oleinärmeren.

Durch zugesetztes Wasser wird die Spaltung immer und in einzelnen Fällen sehr erheblich befördert; es scheint also die Menge des im Rohfett enthaltenen Wassers zur Spaltung des Fettes und zugleich zum vollständigen Abbau der Eiweißkörper nicht zu genügen. Der die größte Beschleunigung der Spaltung hervorbringende Wasserzusatz dürfte zwischen 12 und 18% liegen.

Gegenwart von Ammoniak oder von Kalilauge in sehr geringer Menge befördert die Spaltung bedeutend, während größere Mengen dieser Körper verzögernd auf dieselben wirken. Über die den günstigsten Erfolg hervorbringenden Mengen von Alkalien ist Genaueres noch nicht bekannt; es scheint auch hier ein Zusammenhang mit der Zusammensetzung der zu spaltenden Fette zu bestehen. Eigentümlich ist, daß auch hier, bei den geringen Mengen zugesetzten Alkalis und Ammoniaks, ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt (Versuch 27 und 28), wie ein solcher zwischen fixen Alkalien und Ammoniak von Ostwald und anderen bei der Verseifung der Ester beobachtet wurde.

Verdünnte Mineralsäuren wirken verzögernd auf die Spaltung ein, ebenso zweiprozentige Chloralhydratlösung; zweiprozentige Sublimatlösung stellt die Spaltung nahezu ein.

¹ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, IV. Aufl., 836.

² Ibid., 837.

Die Versuche, durch Zusatz von Rohrtalg zu anderen Fetten die Spaltung auf diese zu übertragen, gaben sehr verschiedene Resultate; in dem einen Falle, wo gleiche Teile Rohrtalg und Kottonöl gemischt worden waren, war die Spaltung nur bis zu ungefähr zwei Drittel der der zugesetzten Rohrtalgmenge entsprechenden vorgeschritten (Versuch 10 und 13); in einem anderen Falle, wo gleiche Teile roher und geschmolzener Talg zusammengebracht worden waren, war die eingetretene Spaltung größer als die der zugesetzten Rohrtalgmenge entsprechende (Versuch 24 und 32), so daß hier außer dem zugesetzten Rohrtalg noch ungefähr 25% des geschmolzenen Talges gespalten worden waren.

Durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak zu Kottonöl und zu Talg war, wie anzunehmen, keine nennenswerte Spaltung dieser Fette eingetreten.

Der Geruch der in Zersetzung begriffenen Fettmassen ist nicht unangenehm, säuerlich, manchmal an frischen Käse erinnernd; die Farbe entspricht der des angewandten Rohfettes; nur die Zusätze von Ammoniak oder fixen Alkalien enthaltenden Massen sind rötlichgelb gefärbt. Zu Beginn der Spaltung tritt freies Ammoniak auf. Die durch Ausschmelzen der Reaktionsmassen erhaltenen Fettsäuren sind nur dann, wenn mit Zusätzen von Basen gearbeitet wurde, etwas gelblich gefärbt, sonst immer farblos und enthalten immer geringe Mengen Ammoniakseifen, weswegen es behufs genauer Bestimmung der Säurezahlen nötig ist, das Schmelzen der Proben unter Zusatz verdünnter Säuren vorzunehmen. Hierbei trat bei allen nur mit Wasser oder mit Alkalien versetzten Proben starker Geruch nach Ameisensäure auf (Abbau der Eiweißkörper), welche auch sonst noch durch ihre charakteristischen Reaktionen nachgewiesen werden konnte.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Spaltung für die einzelnen Zeitabschnitte ergab keine konstanten Zahlen; vielmehr sind die Geschwindigkeitskoeffizienten in der ersten Phase oder in einer der ersten Phasen am größten, um dann stetig zu fallen; es erinnert dies an die von Ostwald¹

¹ W. Nernst, Theoretische Chemie, III. Aufl., 516.

konstatierte Tatsache des Zurückgehens des Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Verseifung von Amylacetat durch Ammoniak infolge der hemmenden Einwirkung des gebildeten neutralen Ammoniumsalzes.

Trotzdem der Einfluß der Gegenwart verdünnter Säuren und verdünnter Alkalien auf die besprochenen Spaltungsvorgänge an ähnliche Erscheinungen bei einigen durch Fermente hervorgerufenen Vorgängen erinnert, so gelang es bisher weder aus den das Rohfett einhüllenden Membranen, noch aus dem Fette selbst ein Enzym zu isolieren; es geht ja auch aus der mit Quecksilberchlorid versetzten Probe hervor, daß, wenn überhaupt ein Enzym vorhanden wäre, dessen Menge eine nur ganz geringe sein könnte. Die nahezu vollständige Einstellung der Spaltung in diesem Versuche deutet vielmehr auf das Vorhandensein von Kleinlebewesen und sprechen viele Umstände dafür, daß dies aerobe Mikroben seien; diese veranlassen den Abbau der Eiweißkörper, wodurch das Auftreten von Ammoniak bedingt ist, und dieses wirkt verseifend auf die Fette ein. Es ist also auch hier, der Ansicht von Duclaux¹ gemäß, eine Wechselwirkung zwischen den Umsetzungsprodukten der Eiweißkörper und den Umsetzungen des Fettes anzunehmen.

Nun ist bekannt, daß so geringe Mengen Ammoniak, wie sich dieselben durch die Zersetzung der das Rohfett einhüllenden Membranen bilden, bei der Versuchstemperatur von 35° C. Neutralfette nicht oder nur in äußerst geringer Menge verseifen. Da weiters die Ammoniakseifen zu den äußerst labilen Verbindungen zu zählen sind, welche sehr leicht ihr Ammoniak abgeben, so dürfte die Annahme, daß die durch eine kleine Menge Ammoniak hervorgebrachte Spaltung einer verhältnismäßig großen Menge Neutralfett durch Katalyse erfolgt, wohl berechtigt sein. Welche Körper hier als Katalysatoren wirken, ob die Mikroorganismen selbst oder gewisse Abbauprodukte der Eiweißkörper, ist noch zu untersuchen.

In der bei dem Ausschmelzen der Reaktionsmasse verbleibenden wässerigen schwach sauren Flüssigkeit befindet

¹ Principes de laiterie, p. 289, durch Weigmann und Backe, Milchzeitung, 1898, p. 757, 774.

sich das der Spaltung entstammende Glyzerin; ob dieses in seiner Gänze vorhanden ist oder ob ein Teil desselben durch die Mikroben aufgebraucht oder sonst verändert wurde, muß erst bestimmt werden.

Zur Klärung der im Vorhergehenden geschilderten Erscheinungen wird die Arbeit gelegentlich fortgesetzt und zur Zeit über die Ergebnisse derselben berichtet werden.
