

# Versuche über den Einfluß der sogenannten „Isoölsäure“ auf den Vorgang der Fetthärtung vom Standpunkt der Phasenlehre

Von

WILHELM KOCZY und FRANZ GRIENGL

(Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz)

(Mit 29 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1930)

Die Fetthydrierung, die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Bestandteile der Fette durch Katalysatoren, kann entweder so durchgeführt werden, daß keine Verseifung eintritt, wie z. B. bei den Speisefetten, oder unter gleichzeitiger Verseifung, und führt in letzterem Falle zu einem Gemisch von Fettsäuren.

Die Fetthärtung wird natürlich nicht bis zur quantitativen Umwandlung der ungesättigten Säuren in gesättigte durchgeführt, sondern nur teilweise je nach der Verwendungsart bis zu einem verschiedenen Grade.

Außer der Anlagerung von Wasserstoff an die ungesättigten Fettsäuren erfolgt im Verlauf des Fetthärtungsprozesses einerseits noch eine Anlagerung von Wasser z. B. an die Ölsäure, andererseits kann sich diese in andere Isomere, z. B. die Elaidinsäure und besonders in „Isoölsäure“, umlagern.

Diese Stoffe haben höhere Schmelzpunkte als die reine Ölsäure und wirken so an der Härtung mit. Die in halb gehärteten Fetten auftretende Isoölsäure wird bei vollständiger Härtung natürlich in Stearinsäure übergeführt und kommt in natürlichen Fetten überhaupt nicht oder nur in ganz geringfügigen Mengen vor.

Diese aus gehärteten Fetten bzw. auch durch Synthese gewonnene Isoölsäure ist aber keinesfalls ein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge verschiedener isomerer Ölsäuren und Oxy-stearinsäuren.

Während nun mehr oder weniger exakt die Zustandsdiagramme der Hauptbestandteile der wichtigsten Fette und Öle, von Tripalmitin, Tristearin und Triolein bzw. der entsprechenden

drei Säuren, in binärer und ternärer Kombination bekannt sind, ist dies bezüglich der isomeren „Isoölsäure“ nicht der Fall. Es liegt nun scheinbar seitens der Praxis ein gewisses Interesse vor, die entsprechenden Zustandsdiagramme zu kennen bzw. im besonderen den Verlauf der Fetthärtung durch Aufnahme entsprechender polynärer Zustandsdiagramme phasentheoretisch verfolgen zu können unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der beim Fetthärtungsprozeß sich bildenden Isoölsäure. Denn die Portsmouth-Virginia-Cotton-Oil-Refining Corporation wandte sich an Prof. Dr. KREMANN mit dem Vorschlage, diese Fragen im Grazer Physikalisch-chemischen Institute einer Untersuchung zu unterziehen. Prof. Dr. KREMANN hat uns nun veranlaßt, die einschlägigen Arbeiten durchzuführen, und wir möchten ihm an dieser Stelle für seine Unterstützung während unserer Arbeit herzlichst danken.

Das uns seitens der Portsmouth-Cotton-Oil-Refining Corporation zur Verfügung gestellte unverseifte, nicht hydrogenisierte amerikanische Baumwollsamensöl (A) hatte im Durchschnitt folgende Zusammensetzung bzw. charakteristische Daten:

Gesättigte Säuren (%):	23·3	Ungesättigte Säuren (%):	
Palmitinsäure . . . . .	20·9	Ölsäure . . . . .	29·18
Stearinsäure . . . . .	1·81	Linolsäure . . . . .	42·82
Arachinsäure . . . . .	0·1		
Myristinsäure . . . . .	0·49		
Säurezahl 0·1, Jodzahl 108·2, Verseifungszahl 195·0, Unverseifbares (%) 0·9, Spezifisches Gewicht 0·923.			

Das hydrogenisierte Öl (B) zeigt nach Angaben der amerikanischen Firma folgende Charakteristika und Zusammensetzung:

Ungesättigte Säuren:		Gesättigte Säuren:	
Ölsäure . . . . .	51·12%	Stearinsäure . . . . .	7·18%
Linolsäure . . . . .	7·9 %	Palmitinsäure . . . . .	20·9 %
Isoölsäure . . . . .	12·9 %		

Freie Fettsäuren 0·08 Jodzahl 68·40 Spezifisches Gewicht 0·835

Man sieht, daß es sich hier um eine Hydrierung ohne gleichzeitige Verseifung handelt, da die Säurezahl gleich blieb und die Härtung vornehmlich durch die Umwandlung von Linolsäure in Ölsäure und zum Teil in Isoölsäure erfolgt sein soll. Relativ wenig ist der Gehalt an Stearinsäure angestiegen und der Gehalt an Palmitinsäure ist naturgemäß konstant geblieben. Die zur Verseifung als Säuren benannten Stoffe sind in Wirklich-

keit natürlich Ester. Wir haben durch Aufnahme eines pseudobinären Systems mit dem von der amerikanischen Firma zur Verfügung gestellten, nichthydrogenisierten Baumwollsamöl einerseits, dem hydrogenisierten Produkt andererseits versucht, eine „Betriebskurve“ zu realisieren. Denn ein solches pseudobinäres System wird im Verlaufe des Hydrierungsprozesses durchlaufen und gestattet, aus dem Schmelzpunkt der hydrierten Charge den Grad der Hydrierung abzuleiten.

Es wäre nun von Interesse gewesen, ungefähr das gleiche pseudobinäre Modellsystem aufzubauen mit Komponenten, die annähernd aus den gleichen Stoffen synthetisch zusammengesetzt sind wie das hydrierte und das nichthydrierte Fett.

Die Schwierigkeiten aber, die sich der Darstellung der Isoölsäure entgegenstellen, sind noch erheblich größere und kaum zu überwinden, wenn man die bei der Fetthärtung sich bildenden Tri-Ester der „Isoölsäure“ darstellen und untersuchen wollte.

Wir haben daher darauf verzichtet, ein pseudobinäres Modellsystem des unhydrierten und hydrierten Baumwollsamöls aus den entsprechenden Estern aufzubauen, sondern uns damit begnügt, ein Modellsystem für den Fall zu bearbeiten, daß das Baumwollsamöl zuerst verseift und entglyzerinisiert und dann erst hydriert wird, also das Modellsystem der Hydrierung eines Fettsäuregemisches, wie es ungefähr der Zusammensetzung des verseiften Baumwollsamöls entsprechen würde.

## 1. Die Charakteristik und Darstellung der sogenannten „Isoölsäure“.

Die von SAYTZEFF zuerst dargestellte und benannte Isoölsäure vom Schmelzpunkt 44—45° kann nach ihm entweder aus Oxystearinsäure<sup>1</sup> oder aus Jodstearinsäure<sup>2</sup> gewonnen werden. Da die Ausbeute nach diesen Verfahren eine sehr schlechte ist, haben wir die Isoölsäure vornehmlich nach dem von Rudolf Benedikt veröffentlichten<sup>3</sup> MAX v. SCHMIDTSCHEN Verfahren dargestellt.

Die so gewonnene Isoölsäure zeigte, was für unsere wei-

<sup>1</sup> J. prakt. Chem. 35, 1887, S. 369.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. 37, 1888, S. 269.

<sup>3</sup> Monatsh. Chem. 11, 1890, S. 71, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 99, 1890, S. 71.

teren Ausführungen von Wichtigkeit ist, praktisch den gleichen Schmelzpunkt wie die von SAYTZEFF dargestellte Isoölsäure. Beide Isoölsäuren sind aber keinesfalls reine einheitliche Stoffe, sondern Gemenge, u. zw. die SAYTZEFFSCHE Isoölsäure nach ARMAND und POSTERNAK <sup>4</sup> ein Gemenge von Isomeren der Ölsäure, während das SCHMIDTSCHES Verfahren nach Angaben von BENEDIKT durch Reinigung über das Natron- und Zinksalz bis 70% reine Isoölsäure vom Schmelzpunkt 42° und Stearolakton liefert. Auch JEGOROW <sup>5</sup> hat eine Isoölsäure vom Schmelzpunkt 42° dargestellt.

In der neuesten Zeit hat F. H. BAUER <sup>6</sup>, der sich mit der Umlagerung und Umwandlung der Ölsäure befaßte, festgestellt, daß die nach dem SCHMIDTSCHEN Verfahren dargestellte Isoölsäure ein Gemenge von 10, 11-Isoölsäure, Stearolakton und Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt 42° darstellt.

Wir sehen also, daß die nach diesen Verfahren dargestellten, als „Isoölsäure“ bezeichneten Gemenge artenähnlich zusammengesetzt sind. Etwas anders aber scheint die von MOORE <sup>7</sup> dargestellte Isoölsäure vom Schmelzpunkt 34—36° zusammengesetzt zu sein, die ein Gemenge von Elaidinsäure mit fester 11, 12-Ölsäure und fester 10, 11-Ölsäure sein soll. Auch von PONZIO <sup>8</sup> und LE SUEUR <sup>9</sup> wurden in dem Gemenge gewöhnliche 9, 10-Elaidinsäure, gewöhnliche Ölsäure, 8, 9-Elaidinsäure neben Oxystearinsäure festgestellt, ohne daß die prozentuelle Zusammensetzung dieser Komponenten ermittelt werden konnte.

Der bekannte Fettfachmann D. J. P. TREUB <sup>10</sup> in Gouda, Holland, hatte die Güte uns mitzuteilen, daß auch er sich vergeblich bemüht hatte, Isoölsäure darzustellen, indem das mit schlechter Ausbeute gewonnene Endprodukt sicher ein Gemenge von Hydroxystearinsäuren und einer oder mehrerer Isolsäuren darstellt.

Nach einer weiteren brieflichen Mitteilung von Prof. BOESEKEN <sup>10</sup> in Delft besteht die sogenannte Isoölsäure in Wirklichkeit nicht als reine Säure. Man erhält durch Hydrierung der  $\alpha$ -Eleostearinsäure

<sup>4</sup> Compt. rend. 150, 1910, S. 1525.

<sup>5</sup> J. prakt. Chem. 86, S. 539.

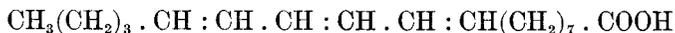
<sup>6</sup> Chem. Ztg. 51, 1930, S. 490.

<sup>7</sup> Journ. Indian Chem. Soc. 38, 1919, S. 320.

<sup>8</sup> Gazz. chim. 34, II., 1903, S. 77.

<sup>9</sup> Journ. chem. Soc. 85, 1904, S. 1708.

<sup>10</sup> Wir möchten an dieser Stelle Herrn D. J. P. TREUB und Prof. BOESEKEN für ihre freundlichen brieflichen Mitteilungen bestens danken.



bis zur Aufnahme von vier Wasserstoffatomen der Hauptsache nach eine 11, 12-Ölsäure vom Schmelzpunkt 38°, die Herr BERTRAM, der sie zum erstenmal aus Rinderfett erhalten hatte, Naccensäure genannt hat.

Da nun beim Hydrieren der Fette, wie schon oben erwähnt, neben der Wasserstoffanlagerung und einer geringeren Wasseranlagerung an ungesättigte Fettsäuren sicher auch eine Umlagerung der Ölsäure in ein *Gemenge* höher schmelzender Isomeren statthat und nicht etwa Umlagerung in *eine* ganz bestimmte Elaidinsäure bzw. die oben erwähnte Naccensäure, schien es uns für das behandelte Problem ausreichend, ja richtiger, mit einem Gemenge von isomeren Ölsäuren zu operieren. Am idealsten wäre es hier, jenes Gemenge zu wählen, wie es bei der Fetthärtung entsteht. Ein solches aber aus der Reaktionsmasse der Hydrierung zu isolieren, schien nach den genannten Literaturangaben, sowie der Ansicht TREUBS sehr ungünstig.

Wir wählten daher als Komponente für unsere weiteren Versuche hauptsächlich ein Gemenge isomerer Fettsäuren, wie es der nach dem SCHMIDTSCHEN Verfahren gewonnenen Isoölsäure entspricht, und überzeugten uns mit Stichproben, daß die gleichen Versuchsergebnisse mit der nach SAYTZEFF aus Jodstearinsäure gewonnenen Isoölsäure erhalten werden.

Zur Darstellung nach dem MAX VON SCHMIDTSCHEN *Verfahren* wurden 100 g Ölsäure mit 10 g Chlorzink auf 185° so lange erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure gekocht und, unter fließendem Wasser abgekühlt, erstarrt. Das Gemisch wurde dann noch heiß auf verdünnte Salzsäure gegossen und mittels Wasserdampfes so lange gekocht bzw. dieser Vorgang so lange wiederholt, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Schwefelammon nicht mehr getrübt wurde.

Das Produkt wurde unter vermindertem Druck von 60 bis 80 mm destilliert und die kristallisierte Fraktion von 270—285° (letztere Temperatur darf nicht überschritten werden!) durch Aufstreichen auf Tonplatten von dem flüssigen Anteil befreit. Nur dann, wenn die feste Masse wiederholt aus Äther umkristallisiert, stets nur die erste Ausscheidung verwendet und diese über das Natron- und Zinksalz und durch neuerliches Umkristallisieren aus Alkohol und Äther gereinigt wurde, erhielten wir eine grobkristal-

linische feste Masse vom Schmelzpunkt  $45^{\circ}$ , u. zw. ist die Ausbeute größer und das Produkt reiner, wenn man stets nicht zu große Mengen, höchstens 200 g Ölsäure, verwendet.

Zur Isoölsäuredarstellung nach SAYTZEFF wurden 48 g Jodstearinsäure in alkoholische Ätzkalilösung (28.8 g KOH, 96 g Alkohol von 99%) gegossen, das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen, dann einige Stunden am Wasserbad gekocht, der Alkohol abdestilliert und die restierende Kaliseife durch heiße verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Beim Umkristallisieren der abgeschiedenen Säure, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur fest wird, aus Äther unter Anwendung einer Kalziumchlorideiskältemischung, Reinigung des abgeschiedenen Niederschlages über das Natron- und Zinksalz, wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther eine feste Säure vom Schmelzpunkt  $45^{\circ}$  mit einer relativ geringen Ausbeute von 3% erhalten.

## 2. Die pseudobinären Zustandsdiagramme von „Isoölsäure SCHMIDT“ mit einer Reihe anderer Fettsäuren.

Die im Titel genannten Zustandsdiagramme sind als „pseudobinäre“ bezeichnet, weil die eine Komponente nach unseren früheren Darlegungen selbst ein Gemisch ist, wenn auch ihrerseits konstanter Zusammensetzung.

Theoretisch sollte bekanntlich im Gleichgewichtszustande der Schmelz- und Erstarrungspunkt einheitlicher Substanzen zusammenfallen und es sollte bei der Abkühlung einer Schmelze und bei dem Erhitzen des erstarrten Stoffes die identische Gleichgewichtstemperatur flüssig-fest auf den sogenannten Zeitabkühlungskurven als horizontales Stück sich kennzeichnen. Infolge Unterkühlungserscheinungen beobachtet man jedoch einerseits bei der Abkühlung infolge Überschreitungserscheinungen tiefere Erstarrungstemperaturen, andererseits bei der Erhitzung, wenn auch eine tatsächliche Überschreitung der Schmelztemperatur bislang nicht nachgewiesen wurde, aus Gründen mangelnder Wärmeleitfähigkeit einen Verlauf der Zeit-Erhitzungskurven, der zu höheren beobachteten Schmelztemperaturen führt, als der idealen Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig entspricht. Man unterscheidet also bei bestimmten einheitlichen Stoffen, besonders z. B. bei Fettsäuren und Fettsäureestern, sowohl auf Grund von Zeitabkühlungskurven als bei der Schmelz- und Erstarrungspunktbestimmung im Röhrchen statt einer Gleichgewichtstemperatur

fest-flüssig einen höheren Schmelz- und einen tiefer liegenden Erstarrungspunkt.

Auch bei Zwei- und Mehrstoffmischungen werden wir Unterschiede zwischen vollständigem Schmelzen und beginnender Erstarrung einerseits bzw. beginnendem Schmelzen und vollständigem Erstarren andererseits, welche Wertepaare untereinander theoretisch ja zusammenfallen sollten, beobachten, u. zw. wird man mittels der Erhitzungsmethoden grundsätzlich das erstere Punktpaar, den Schmelzpunkt — wenn auch meist nach etwas höherer Temperatur verschoben — mit den Erstarrungsmethoden das zweite Punktpaar den Erstarrungspunkt — das letztere Punktpaar bei Unterkühlung bis zu mehr oder minder tieferen Temperaturen verschoben — bestimmen.

Diese „Schmelzpunkte“, vollständigem Schmelzen entsprechend, wurden durch Klarwerden größerer Mengen der Schmelze im Erstarrungspunktgefäß und nach BENSEMANN als die Temperatur des Fließens eines erstarrten Fetttropfchens in einem kugelig aufgeblasenen Kapillarröhrchen bestimmt und erhielten wir nach beiden Methoden identische Werte. Die Erstarrungspunkte, vollständigem Erstarren entsprechend, wurden aus dem Haltepunkt bzw. Maximum der Temperatur nach Unterkühlung auf Zeitabkühlungskurven ermittelt, da auf diesen die Beginnpunkte der Kristallisation nicht zum Ausdruck kamen.

Sowohl die reinen Substanzen, als die binären oder polyären Gemische, deren prozentuelle Zusammensetzung so gewählt wurde, daß das Gesamtgewicht immer konstant blieb, wurden vorerst in einem kleinen Reagenzglas unter Rühren zu klarer Schmelze gebracht und dann bis zum nächsten Tag stehen gelassen, weil die Fette nach dem Umschmelzen nicht sofort wieder ihre reproduzierbaren Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte zeigen.

In jenen bei Fetten sehr häufig vorkommenden Fällen, wo z. B. infolge langsamer Kristallisationsgeschwindigkeit weder die primäre noch die sekundäre eutektische Kristallisation auf Zeitabkühlungskurven zu erkennen ist, muß man den Beginnpunkt des Schmelzens aus der „Erweichung“ und den Beginnpunkt des Erstarrens aus dem Auftreten von Trübung der Schmelze durch Kristalle ableiten, beides Methoden, die stark von der Subjektivität des Beobachters abhängige Werte geben. In den Zustandsdiagrammen, die die Abhängigkeit von den oben definierten Schmelz- und Erstarrungspunkten von der Konzentration gra-

phisch darstellen, kommen also je zwei Kurven in Frage, eine höheren Temperaturen entsprechende, die „Schmelzlinie“, und die tieferen Temperaturen entsprechende, die „Erstarrungslinie“. Für die Zeitabkühlungskurven wurde im Hinblick auf die Kostspieligkeit des Materials je 1 g reiner Substanz bzw. des Gemisches verwendet, nachdem Versuche an Mischungen von hydriertem und nichthydriertem Baumwollsaamenöl, über die wir im folgenden noch berichten wollen, gezeigt hatten, daß man grundsätzlich die gleichen Temperaturwerte erhält, ob man mit je 5 g oder je 1 g Substanz arbeitet.

In den Tabellen 1—4 sind die Versuchsergebnisse mit den pseudobinären Systemen der Isoölsäure „Schmidt“ bzw. „Saytzeff“ vom identischen Schmelzpunkt 45° einerseits, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure andererseits, wiedergegeben und in den Figuren 1—4 in bekannter Weise graphisch dargestellt.

Die Werte mit der Isoölsäure „Schmidt“ sind mit „°“, die mit der Isoölsäure Saytzeff mit „+“ eingetragen. Vergleichsweise haben wir auch noch die Systeme von Ölsäure mit Palmitin-, Stearin- und Linolsäure, bzw. von Linolsäure mit Palmitin- und Stearinsäure untersucht. Die diesbezüglichen Daten sind in den folgenden Tabellen 5—9 wiedergegeben und in Fig. 5—9 zur graphischen Darstellung gebracht.

Die verwendete Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure waren reinste Präparate von KAHLBAUM. Die Linolsäure erwies sich aber nicht als ganz rein, da sie eine Jodzahl ergab, die ihrerseits geringer war als der theoretische Wert von 181·22. Bei der Ölsäure wurde der Schmelzpunkt bei 14°, der Erstarrungspunkt bei 9° gefunden, in voller Übereinstimmung mit den Angaben von CARLINFANTI und LEVI-MALVANO<sup>11</sup> sowie nach den International Critical Tables, während die ältere Literatur<sup>12</sup> den Erstarrungspunkt mit 4° angibt.

Bei Betrachtung des gesamten in den Figuren 1—9 dargestellten Versuchsmaterials sieht man, daß die oben definierten Schmelz- und Erstarrungslinien im allgemeinen symbath und auch nur mit geringen Temperaturdifferenzen von 1—5° verlaufen. Größere Temperaturunterschiede und Abweichungen treten nur in

<sup>11</sup> Gazz. chim. ital. 39, II. 1909, S. 353.

<sup>12</sup> R. BENEDIKT, Analyse der Fette und Wachsarten, 3. Auflage, Verlag Springer, 1897.

den Systemen bzw. Mischungen auf, die an der tiefer schmelzenden Fettsäure, Ölsäure bzw. Linolsäure reicher sind.

Unsere Linolsäure war nicht zum vollkommenen Erstarren zu bringen. Bei der Abkühlung belegen sich bei  $-8^{\circ}$  die Wände des Proberöhrchens mit einer vollkommen festen Schicht, während die im Innern des Röhrchens befindliche Substanz noch dicksalbig ist. Durch rasches und kurzes Anwärmen dieser Schicht erhielten wir bei  $-12$  bis  $-15^{\circ}$  eine gleichmäßige schmalzartige Konsistenz der ganzen Probe und nahmen daher die Temperatur von  $-15^{\circ}$  als den Erstarrungspunkt an. Die so zum Erstarren gebrachte Säure schmilzt dann erst bei  $12^{\circ}$  C.

Tabelle 1.  
System Isoölsäure-Palmitinsäure.

Gewichts% Isoölsäure Schmidt	Gewichts% Isoölsäure Saytzeff	Gewichts% Palmitinsäure	Mittelwert der Er- starrungspunkte aus Zeitabkühlungs- kurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	61·0	62·0
10	—	90	59·0	60·5
—	20	80	57·5	59·0
30	—	70	55·0	57·5
40	—	60	53·0	55·5
—	50	50	50·0	53·0
60	—	40	46·5	49·5
70	—	30	41·5	45·0
—	80	20	37·0	41·5
82·5	—	17·5	36·0	39·5
—	90	10	37·5	41·5
100	—	0	40·0	45·0
—	100	0	40·0	45·0

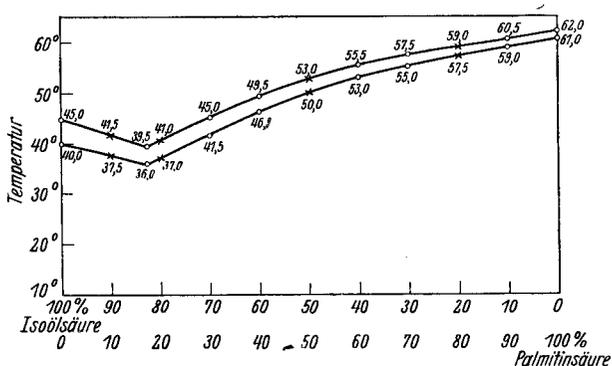


Fig. 1.

Tabelle 2.  
System Isoölsäure-Steinsäure.

Gewichts % Isoölsäure Schmidt	Gewichts % Isoölsäure Saytzeff	Gewichts % Steinsäure	Mittelwert der Er- starrungspunkte aus Zeitabkühlungs- kurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	66·0	68·0
10	—	90	64·5	66·5
—	20	80	62·5	64·5
30	—	70	60·5	63·0
—	40	60	59·0	61·0
50	—	50	57·0	59·5
60	—	40	55·0	57·0
—	70	30	51·0	53·5
80	—	20	45·0	49·0
—	85	15	41·5	45·5
90	—	10	38·0	42·5
95	—	5	39·5	43·5
100	—	0	40·0	45·0

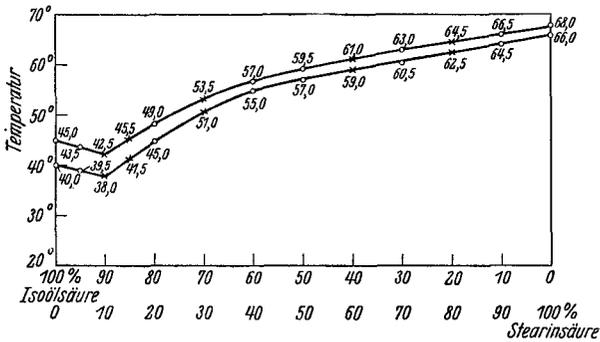


Fig. 2.

Tabelle 3.  
System Isoölsäure-Ölsäure.

Gewichts % Isoölsäure Schmidt	Gewichts % Isoölsäure Saytzeff	Gewichts % Ölsäure	Mittelwert der Er- starrungspunkte aus Zeitabkühlungs- kurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	9·0	14·0
10	—	90	15·0	20·0
20	—	80	20·0	25·5
—	30	70	25·0	30·0
—	40	60	29·0	33·5
50	—	50	31·0	36·0
—	60	40	33·0	37·5
70	—	30	34·5	39·0
—	80	20	36·0	41·0
90	—	10	37·8	42·5
100	—	0	40·0	45·0

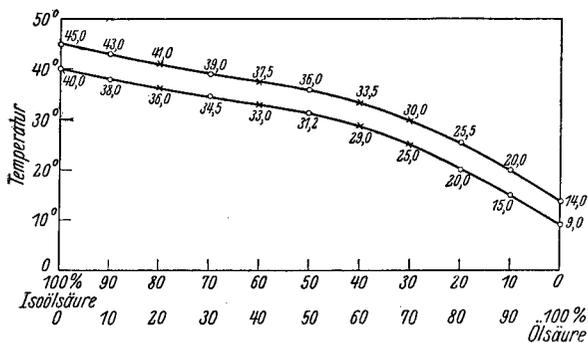


Fig. 3.

Tabelle 4.

System Isoölsäure-Linölsäure.

Gewichts % Isoölsäure Schmidt	Gewichts % Isoölsäure Saytzeff	Gewichts % Linölsäure	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhren erhaltenen Schmelzpunkte
0	0	100	-15.0	12.0
10	—	90	5.0	18.0
—	20	80	15.5	24.0
—	30	70	22.5	28.0
40	60	60	26.0	31.5
—	50	50	29.0	34.0
60	—	40	31.5	36.0
—	70	30	33.5	38.0
80	—	20	35.5	40.0
90	—	10	38.0	42.5
100	—	0	40.0	45.0

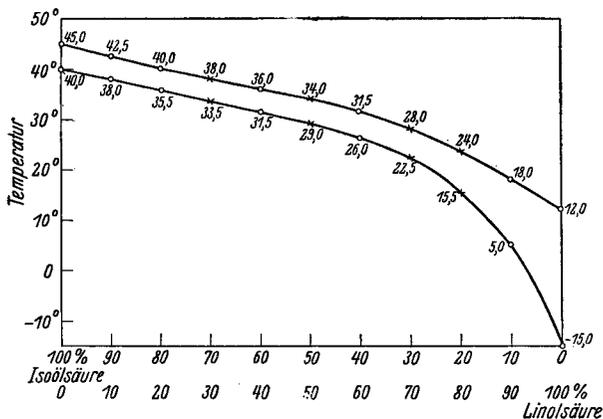


Fig. 4.

Tabelle 5.  
System Ölsäure-Palmitinsäure.

Gewichts% Ölsäure	Gewichts% Palmitinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	61·0	62·0
10	90	59·5	60·5
20	80	55·5	59·0
30	70	55·0	57·0
40	60	52·5	54·5
50	50	49·0	52·0
60	40	45·0	48·0
70	30	40·0	43·0
80	20	34·0	36·5
90	10	24·5	23·0
100	0	9·0	14·0

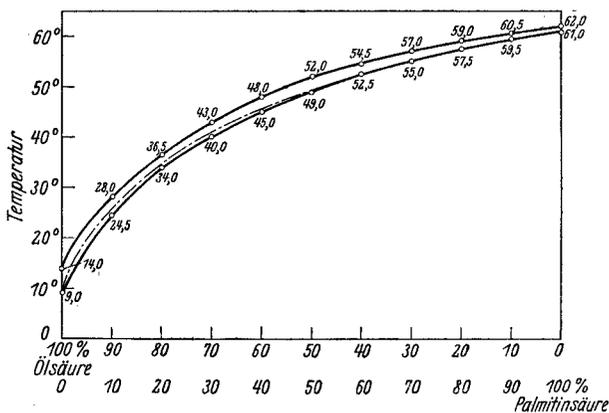


Fig. 5.

Tabelle 6.  
System Ölsäure-Stearinsäure.

Gewichts% Ölsäure	Gewichts% Stearinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	66·0	68·0
10	90	64·5	67·0
20	80	62·5	66·0
30	70	60·5	64·0
40	60	58·0	61·7
50	50	55·2	58·5
60	40	51·5	55·0
70	30	47·0	51·0
80	20	40·5	45·0
90	10	30·5	36·0
100	0	9·0	14·0

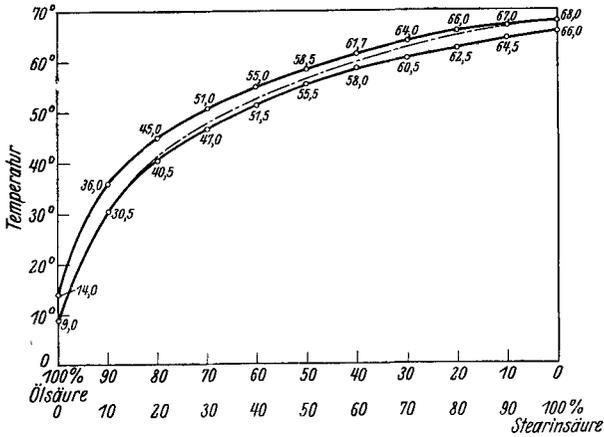


Fig. 6.

Tabelle 7.

System Ölsäure-Linolsäure.

Gewichts% Ölsäure	Gewichts% Linolsäure	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
—	100	— 16.0	12.0
10	90	— 12.0	12.0
20	80	— 9.0	12.0
30	70	— 6.0	12.1
40	60	— 3.0	12.2
50	50	0.0	12.5
60	40	3.0	12.7
70	30	5.0	12.7
80	20	7.0	13.0
90	10	9.0	13.5
100	—	9.0	14.0

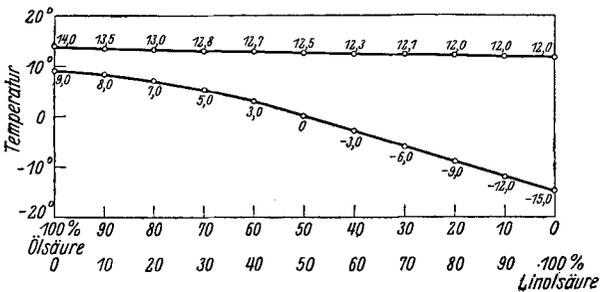


Fig. 7.

Tabelle 8.

## System Linolsäure-Palmitinsäure.

Gewichts% Linolsäure	Gewichts% Palmitinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Rühr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	61·0	62·0
10	90	59·5	61·0
20	80	58·2	60·0
30	70	55·8	58·0
40	60	53·2	55·5
50	50	50·2	53·0
60	40	46·6	49·0
70	30	41·5	45·0
80	20	35·3	39·5
90	10	24·5	30·3
95	5	14·0	23·5
100	0	— 15·0	12·0

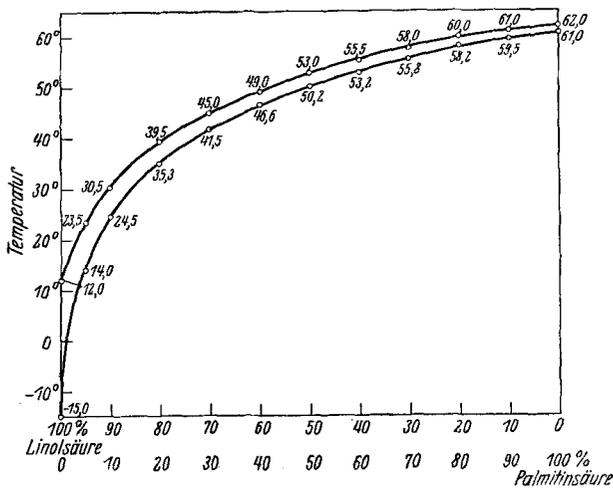


Fig. 8.

Tabelle 9.

## System Linolsäure-Stearinsäure.

Gewichts% Linolsäure	Gewichts% Stearinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Rühr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
0	100	66·0	68·0
10	90	64·5	66·5
20	80	62·7	65·0
30	70	60·5	63·0
40	60	58·2	60·5
50	50	55·0	58·0

Gewichts% Linolsäure	Gewichts% Stearinsäure	Mittelwert der Erstar- rungspunkte aus Zeit- abkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhr- chen erhaltenen Schmelz- punkte
60	40	52·0	55·0
70	30	47·0	50·5
80	20	41·0	45·0
90	10	30·0	36·0
95	5	16·5	26·5
100	0	— 15·0	12·0

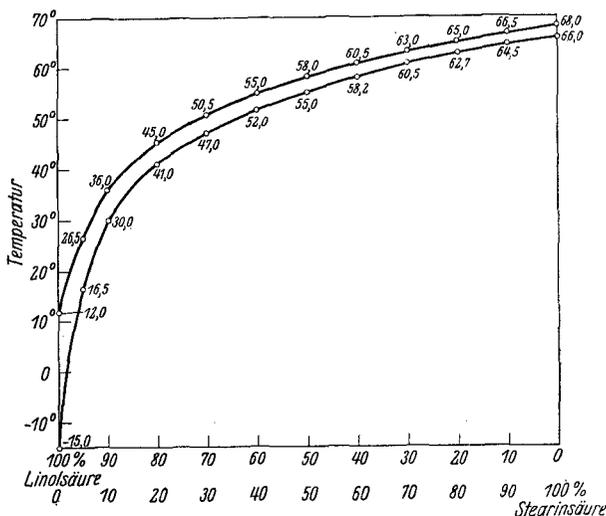


Fig. 9.

Die von uns beobachteten Temperaturpunkte für die übrigen Säuren stimmen mit den Literaturwerten überein. Was das Verhalten der einzelnen Systeme bezüglich der Temperaturbestimmung anbelangt, so konnten in den Systemen: Isoölsäure-Palmitinsäure, Isoölsäure-Stearinsäure und Isoölsäure-Ölsäure sowohl die Erstarrungs- als auch die Schmelzpunkte auf Grund der Haltepunkte bei der Abkühlung bzw. des Eintretens klarer Schmelze genau und stets reproduzierbar bestimmt werden.

Das gleiche war auch bei den beiden Systemen: Ölsäure-Palmitinsäure und Ölsäure-Stearinsäure der Fall, nur mußte im Hinblick auf die relativ geringe Lösungsgeschwindigkeit der beiden höher schmelzenden Fettsäuren bei der Bestimmung des Schmelzpunktes die Temperatur des Außenbades besonders langsam und vorsichtig gesteigert werden.

Geschieht dies nicht, bleiben bei der wahren Schmelztemperatur kleinere Kristalle der Palmitin- bzw. Stearinsäure unge-

löst in der Schmelze zurück und man beobachtet eine höhere Lösungstemperatur. Die Systeme von Ölsäure mit Palmitin- und Stearinsäure wurden schon von CARLINFANTI und LEVI MALVANO<sup>13</sup> untersucht, deren Werte in den Figuren 5 und 6 durch punktiert gestrichelte Kurven gekennzeichnet sind. Im System Ölsäure-Palmitinsäure fällt die Erstarrungskurve mit der von CARLINFANTI und LEVI MALVANO gegebenen praktisch völlig zusammen. Im System Ölsäure-Stearinsäure ist das nur in den stearinsäureärmeren Mischungen der Fall; in den stearinsäurereicherer Mischungen fallen unsere Erstarrungspunkte um 1—2° tiefer.

In dem System Isoölsäure-Linolsäure weisen die Zeitabkühlungskurven bis zu den Gemischen von 20% Isoölsäure und 80% Linolsäure noch deutliche Haltepunkte auf. Beim Gemisch 10% Isoölsäure und 90% Linolsäure mußte wie bei reiner Linolsäure der Beginn der Annahme der schmalartigen Konsistenz als Erstarrungspunkt genommen werden. Als Schmelzpunkt wurde bei allen diesen Gemischen die Temperatur des klaren Schmelzens angenommen.

Ganz das gleiche wurde bei den Systemen von Linolsäure-Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure beobachtet. Sobald der Linolsäuregehalt 90% bzw. 80% erreicht, beobachtet man auf den Zeitabkühlungskurven keine Haltepunkte mehr und man muß wieder zu der für reine Linolsäure bzw. für an Linolsäure reichere Gemische mit Isoölsäure nötigen und oben erwähnten, gefühlsmäßigen Bestimmung von Erstarrungspunkten schreiten.

In den Systemen Isoölsäure-Palmitinsäure und Isoölsäure-Stearinsäure liegt auf der Seite der Isoölsäure bei etwa 17·5% bzw. 10% Palmitin- bzw. Stearinsäure ein Temperaturminimum vor, das eutektischen Charakter hat. In allen übrigen Systemen verläuft die Schmelzlinie bzw. Erstarrungslinie der höher schmelzenden Komponenten, Palmitinsäure bzw. Stearinsäure, stetig zum Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt der tiefer schmelzenden Komponente (Ölsäure, Linolsäure), mit dem eine allfällige eutektische Kristallisation des Gemisches zusammenfällt.

Diesen Verlauf beobachtet man bezüglich der Erstarrungspunkte auch beim System Ölsäure-Linolsäure, doch verläuft die Schmelzlinie in diesem System vor allem wegen der scheinbar relativ hohen Lage des Schmelzpunktes der Linolsäure gegenüber deren Erstarrungspunkt nahezu horizontal, wie Fig. 7 es zeigt.

<sup>13</sup> Gazz. chim. ital. 39, II. 1909, S. 353.

Im Hinblick auf die eingangs erwähnte Tatsache, daß beim Fetthärtungsprozeß auch eine Umlagerung von Ölsäure in isomere Ölsäure, sowie Oxystearinsäure bzw. ihr Laktone erfolgt, deren Gemisch wir als „Isoölsäure“ bezeichnet haben und die höher schmilzt, erscheint der Vergleich der Zustandsdiagramme von Ölsäure mit Palmitinsäure und Stearinsäure einerseits mit denen von Isoölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure andererseits interessant.

Trotz des Unterschiedes der Erstarrungspunkte der Ölsäure und Isoölsäure um rund  $30^{\circ}$  ist der Verlauf in den Erstarrungs- bzw. Schmelzlinien der stearinsäurereichsten und palmitinsäurereichsten Mischungen praktisch gleich, ob man Öl- oder Isoölsäuremischungen dieser beiden Säuren verwendet. Mit steigendem Gehalt an Isoölsäure verlaufen die Schmelz- bzw. Erstarrungslinien wohl etwas höher als bei gleichem Gehalt an Ölsäure, doch überschreitet der Unterschied selbst bei einem Gehalt von 75% Ölsäure bzw. Isoölsäure im System mit Palmitinsäure  $2^{\circ}$  bzw.  $1^{\circ}$ , im System mit Stearinsäure  $3^{\circ}$  bzw.  $1.5^{\circ}$  nicht. Erst bei Gehalten über 80% von Ölsäure bzw. Isoölsäure wird, wie beim Vergleich des Verlaufes der betreffenden Zustandsdiagramme in Fig. 1 mit 5 bzw. 2 mit 6 ersichtlich ist, der Unterschied erheblicher.

Wir können daraus also folgenden Schluß ziehen: Der Übergang von Ölsäure zur Isoölsäure wirkt wohl grundsätzlich fetthärtend, wie im besonderen aus dem Zustandsdiagramm Isoölsäure-Ölsäure hervorgeht, indem bei vollständigem Übergang der Ölsäure in Isoölsäure eine Steigerung von Schmelz- und Erstarrungspunkt um ca.  $30^{\circ}$  erfolgt. Doch macht sich dieser Einfluß bei von Haus aus an palmitinsäure- bzw. stearinsäurereichen Fettsäuregemischen je nach ihrer Menge praktisch gar nicht oder nur in geringem Maße bemerkbar. Der fetthärtende Einfluß der Ölsäureumlagerung in Isoölsäure tritt nur in palmitin- bzw. stearinsäurearmen Mischungen etwa unter 20% in erheblichem Maße hervor.

Dieses aus dem binären Zustandsdiagramm ersichtliche Verhalten macht sich auch in den pseudoternären Systemen, die Modelle des Fetthärtungsprozesses von Säuregemischen darstellen, bemerkbar.

### 3. Das Zustandsdiagramm Hydriertes Fett (B) - Nichthydriertes Fett (A).

Nach der oben Seite 254 gegebenen Analyse erfolgt, wie erwähnt, die Hydrierung des Baumwollsamensöls ohne gleichzeitige

Verseifung, und die Härtung soll vornehmlich durch die Umwandlung von Estern der Linol- in solche der Ölsäure und dieser zum Teil in solche der Isoölsäure stattgefunden haben. Relativ wenig ist der Gehalt an Stearinsäure angestiegen, wobei der an Palmitinsäure naturgemäß konstant geblieben ist.

Wir haben nun ein Zustandsdiagramm mit den beiden oben als *A* und *B* bezeichneten Komponenten aufgenommen. Die Versuchsergebnisse mit diesem System sind in Tabelle 10 wiedergegeben und in Fig. 10 zur graphischen Darstellung gebracht. Die Methodik des Versuchsverfahrens war die gleiche wie bei den im vorangegangenen Abschnitt abgehandelten Systemen und es erscheinen daher die Schmelz- bzw. Erstarrungspunkte als Fixpunkte angegeben.

Als Besonderheit dieses Systems mit technischen Komponenten beobachtet man, daß beim Schmelzpunkt, dem ziemlich deutlich erkennbaren Verschwinden der festen Phase, noch Tropfen einer zweiten flüssigen Phase auftreten, sowohl bei den beiden Komponenten *A* und *B* als ihren Gemischen, die einige Grade über dem oberwähnten Schmelzpunkt zum Verschwinden gebracht werden können.

Damit erhält man eine Reihe höchstgelegener Fixpunkte, die in der folgenden Tabelle in der jeweils vierten Zahlenreihe wiedergegeben und in der Figur 10 durch einen gestrichelten Kurvenzug verbunden sind<sup>14</sup>. Diese Tröpfchen sind entweder als solche einer wässrigen Phase anzusprechen, deren Anwesenheit in dem technischen Produkt nicht verwunderlich erscheint, oder als eine Schmelze der verschwindenden Kristalle, die sich mit relativ geringer Geschwindigkeit in deren Hauptanteil als zweiter Phase lösen. Das Auftreten solcher Ungleichgewichterscheinungen wird unter anderem dadurch wahrscheinlich gemacht, daß wir beim Zusammenschmelzen zweier oder mehrerer Komponenten, die Fettsäuren sind, auch öfters zunächst das Auftreten zweier Schichten beobachteten, die erst beim Rühren und bei höherer Temperatur verschwanden, ohne dann beim Wiederabkühlen aufzutreten, ein Zeichen, daß das Phänomen einer Ungleichgewichterscheinung entspricht.

Unsere Komponente *B*, das hydrierte feste Baumwollsam-

<sup>14</sup> Mit ihnen fallen die Endpunkte des Schmelzens im Röhrchen zusammen, weil sich hier das Verschwinden kleiner Tröpfchen und Kristalle im Gegensatz zur makroskopischen Methode nicht differenzieren läßt.

öl, schmilzt bei 36·8° C; bei einer Temperatur von 39·0° trat auch das Verschwinden der zweiten flüssigen Phase (Tröpfchen) auf; im Schmelzpunktröhrchen trat der Beginn des Schmelzens bei 36·5°, das Ende bei 38·8° ein. Auf der Zeitabkühlungskurve trat ein Haltepunkt bei 26·0° C auf, worauf die Temperatur stetig weiter bis zur Außentemperatur sank. Beim Haltepunkt zeigte das Fett eine fadenziehende Konsistenz und konnte trotz Anwendung von Kältemischungen nicht zum vollkommenen Erstarren gebracht werden.

Das *nicht* hydrierte (flüssige) Baumwollsaamenöl, unsere Komponente *A*, ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die ebenso wie das hydrierte (feste) Fett nicht vollkommen erstarrt.

Die Zeitabkühlungskurve wies keine Haltepunkte auf. Auf 0° C abgekühlt, bildet sich eine gallertartige *Masse*, die bei — 8° C anfang, schmalzartigen Charakter anzunehmen und erst zwischen — 12 bis — 15° C an Konsistenzfähigkeit zunahm.

Tabelle 10.

System Nichthydrogenisiertes Baumwollsaamenöl (*A*)-Hydrogenisiertes Baumwollsaamenöl (*B*).

Versuchs-Nr. . . . .	1	2	3	4	5	
Gewichts % der Komponente <i>B</i>	100	90	80	70	60	
Gewichts % der Komponente <i>A</i>	0	10	20	30	40	
Temp. d. Verschwindens der 2. fl. Phase . . . . .	39·0	38·0	37·5	36·5	35·0	
Temp. vollständ. Schmelzens im Beckmanngefäß . . . .	36·8	35·5	34·5	32·0	30·0	
Temperatur des Beginnes . .	36·5	36·3	34·0	32·0	30·5	
und des Endes des Schmel- zens im Röhrchen . . . . }	38·8	38·0	37·2	36·4	35·0	
Mittelwert der Erstarrung aus Haltepunkten bzw. durch Auf- treten der ersten Kristalle	26·0	25·5	24·0	23·0	21·5	
Versuchs-Nr. . . . .	6	7	8	9	10	11
Gewichts % der Komponente <i>B</i>	50	40	30	20	10	0
Gewichts % der Komponente <i>A</i>	50	60	70	80	90	100
Temp. d. Verschwindens der 2. fl. Phase . . . . .	32·0	29·0	24·5	19·0	12·0	5·0
Temp. vollständ. Schmelzens im Beckmanngefäß . . . .	26·5	22·5	17·5	12·0	7·0	0·0
Temperatur des Beginnes . .	26·4	22·5	17·0	11·7	6·5	— 1·0
und des Endes des Schmel- zens im Röhrchen . . . . }	31·6	28·8	24·4	19·0	11·7	4·8
Mittelwert der Erstarrung aus Haltepunkten bzw. durch Auf- treten der ersten Kristalle	19·0	15·5	10·0	5·0	— 2·0	— 8 bis — 15

Wir haben den Punkt von  $-8^{\circ}\text{C}$  als Erstarrungspunkt angenommen. Die Gemische 1 bis 5 (siehe Tabelle 10) sind bei gewöhnlicher Temperatur schmalartig, 6 fadenziehend, 7 bis 9 dickflüssig, 10 flüssig. Bei den Proben 1 bis 7 konnten aus den Zeitabkühlungskurven die Erstarrungspunkte abgelesen werden. Bei den übrigen Gemischen verlief diese Kurve ganz regelmäßig, ohne irgendwelche Diskontinuitäten aufzuweisen. In diesen Fällen wurde als Erstarrungspunkt jene Temperatur genommen, bei der das Gemisch schmalartige Konsistenz angenommen hat.

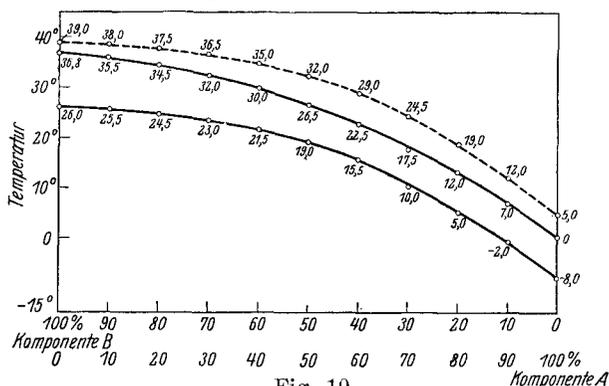


Fig. 10.

Die Untersuchung dieses Systems diente uns im Hinblick auf die großen Massen der uns zur Verfügung stehenden Komponenten *A* und *B* als Schulungsbeispiel in der Methodik der nicht allzu leicht durchführbaren und subjektiven Beobachtungseinflüssen stark unterworfenen Ermittlung der Fixpunkte in sämtlichen übrigen Diagrammen vorliegender Arbeit sowie zur Ermittlung der dazu nötigen, geringst möglichen Menge Versuchssubstanz.

Wir haben uns überzeugt, daß man von der zuerst verwendeten Menge der reinen Substanzen bzw. Gemenge von 5 g bis auf 1 g herabgehen kann, ohne daß eine Verminderung der Genauigkeit der Messung eintrat. Sowohl bei Verwendung von 5 g als 1 g erhält man praktisch die identischen, in Tabelle 10 verzeichneten und in Fig. 10 graphisch dargestellten Werte.

Die in Fig. 10 dargestellten Kurven haben eine bestimmte praktische Bedeutung, sie stellen die Kurve des Reaktionsverlaufes beim Prozeß der Hydrierung dar.

Auf Grund solcher Kurven könnte man durch Bestimmung der entsprechenden Fixpunkte nach der von uns angewandten Methode in jeder Zeitphase des Hydrierungsprozesses den Grad des Umsatzes feststellen.

Es wäre nun von Interesse, künstlich aus den reinen Teilkomponenten die beiden zu dem Diagramm verwendeten Komponenten *A* und *B* aufzubauen und mit diesen künstlichen Fetten den Verlauf des pseudobinären Zustandsdiagramms in Fig. 10 zu prüfen.

Da die Schwierigkeit der Gewinnung genügender Mengen eines vergleichbaren „Triisoooleins“ noch erheblicher ist als die Darstellung von „Isoölsäure“, haben wir darauf verzichtet und haben nur nach Modellen eines Fetthärtungsprozesses gesucht, unter der Annahme, daß a priori verseifte, also nur aus Fettsäuren bestehende Gemische hydriert würden.

#### 4. Die Verfolgung der Hydrierung von Fettsäuregemischen mittels der Phasenlehre.

Würden wir die Annahme machen, daß das verseifte Fett reiner Ölsäure entspricht und diese nur zu Stearinsäure hydriert würde, würde das Diagramm der Fig. 6 dem Reaktionsverlauf einer solchen Hydrierung entsprechen.

Wäre das verseifte Fett reine Linolsäure, so würde bei ihrer Hydrierung zu Ölsäure das Diagramm 7, bei ihrer direkten — was natürlich ganz unwahrscheinlich ist — Hydrierung zu Stearinsäure das Diagramm 9 der Reaktionsbahn entsprechen.

In Wirklichkeit würde aber die Reaktionsbahn der Hydrierung eines verseiften linolsäurehaltigen Fettes, wie es etwa dem verseiften Baumwollsamöln entspricht, innerhalb des ternären Systems Stearinsäure-Linolsäure-Ölsäure verlaufen, falls nicht die Umlagerung zur Isoölsäure statthätte, und wir zunächst den gleichzeitigen Palmitinsäuregehalt unberücksichtigt lassen.

Bei Berücksichtigung von Isoölsäurebildung verläuft in einem solchen Falle die Reaktionsbahn in einem quaternären System: Linolsäure-Ölsäure-Isoölsäure-Stearinsäure. Wir haben daher zunächst die Schmelz- bzw. Erstarrungsflächen bei den ternären Systemen Linolsäure-Ölsäure-Stearinsäure und Linolsäure-Isoölsäure (SCHMIDT) -Stearinsäure untersucht. Dies geschah durch Aufnahme von entsprechenden Temperaturkonzentrationschnitten durch die bezüglichen ternären Raummodelle, in denen das Verhältnis von Stearinsäure und konstant zusammengesetzten Mischungen von Linolsäure und Ölsäure bzw. Isoölsäure wechselte, also von Zustandsdiagrammen der pseudobinären Systeme mit Stearinsäure als einer, Gemischen von Ölsäure bzw. Isoölsäure

und Linolsäure in den Verhältnissen 20 : 80, 40 : 60, 60 : 40, 80 : 20 als zweiter Komponente, die in den folgenden Tabellen 11—18 wiedergegeben und in den Figuren 11—18 zur graphischen Darstellung erscheinen.

Mit Hilfe dieser acht Figuren, die im Sinne obiger Ausführungen jeweils eine Schmelz- und Erstarrungslinie enthalten, kann man unter Einbeziehung der entsprechenden binären Grenzsysteme die Konzentrationen gleicher Erstarrungs- bzw. Schmelztemperatur in Intervallen von 2 zu 2 Grad ableiten, in bekannter Weise im GIBBSCHEN Konzentrationsdreieck eintragen, zu Isothermen verbinden und erhält so die in den Figuren 19—22 dargestellten Projektionen der räumlichen Schmelz- bzw. Erstarrungsflächen in den beiden oben genannten ternären Systemen.

Tabelle 11.

System Stearinsäure (80% Ölsäure + 20% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (80% Ölsäure + 20% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66·0	68·0
90	10	65·0	67·5
80	20	63·5	66·0
70	30	61·5	64·5
60	40	58·5	62·0
50	50	55·0	59·0
40	60	51·0	55·0
30	70	46·5	50·5
20	80	40·0	45·0
10	90	30·0	36·5
5	95	20·5	30·0
0	100	7·0	14·0

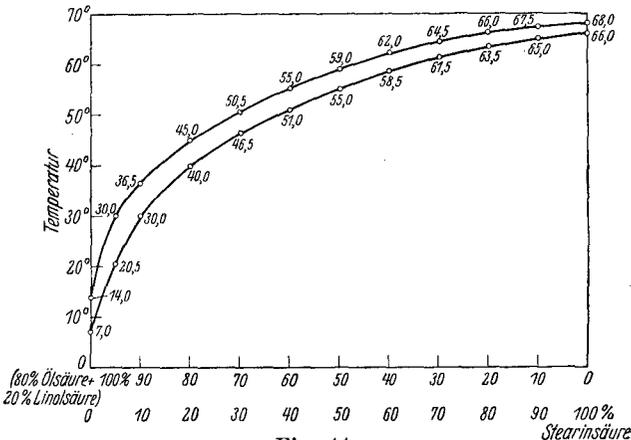


Fig. 11.

Tabelle 12.

System Stearinsäure (60% Ölsäure + 40% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (60% Ölsäure + 40% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66·0	68·0
90	10	64·0	66·0
80	20	62·0	64·5
70	30	60·0	62·5
60	40	57·5	60·0
50	50	54·2	57·5
40	60	50·7	54·5
30	70	46·7	50·5
20	80	40·2	45·0
10	90	28·5	36·7
5	95	17·0	28·5
0	100	3·0	12·7

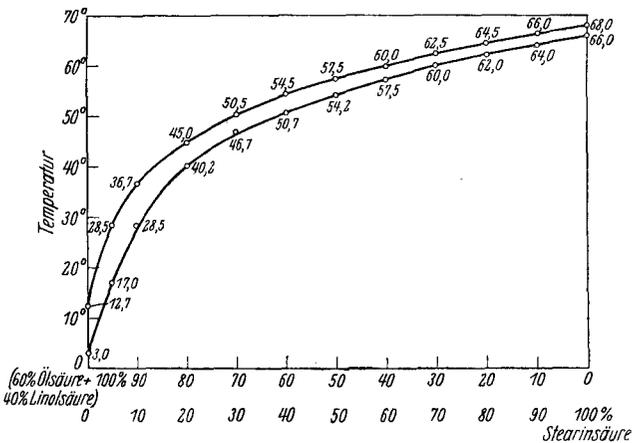


Fig. 12.

Tabelle 13.

System Stearinsäure (40% Ölsäure + 60% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (40% Ölsäure + 60% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66·0	68·0
90	10	64·0	66·0
80	20	62·0	64·0
70	30	60·0	62·0
60	40	57·0	60·0
50	50	54·5	57·5
40	60	51·0	54·5

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (40% Ölsäure + 60% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
30	70	46·5	50·3
20	80	40·5	45·0
15	85	37·0	41·0
10	90	31·0	36·5
5	95	21·5	29·5
0	100	— 3·0	12·5

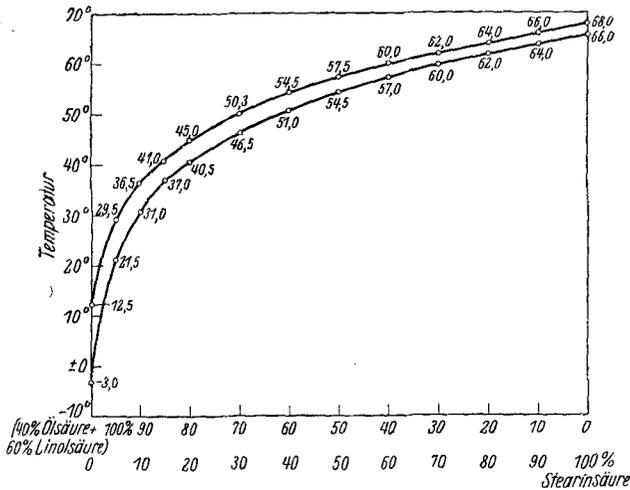


Fig. 13.

Tabelle 14.

System Stearinsäure (20% Ölsäure + 80% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (20% Ölsäure + 80% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66·0	68·0
90	10	64·5	66·0
80	20	62·5	64·5
70	30	60·0	62·5
60	40	57·5	60·0
50	50	54·5	57·5
40	60	51·5	54·0
30	70	47·2	50·5
20	80	41·5	45·0
10	90	30·5	36·5
5	95	19·0	29·5
0	100	— 8·0	12·0

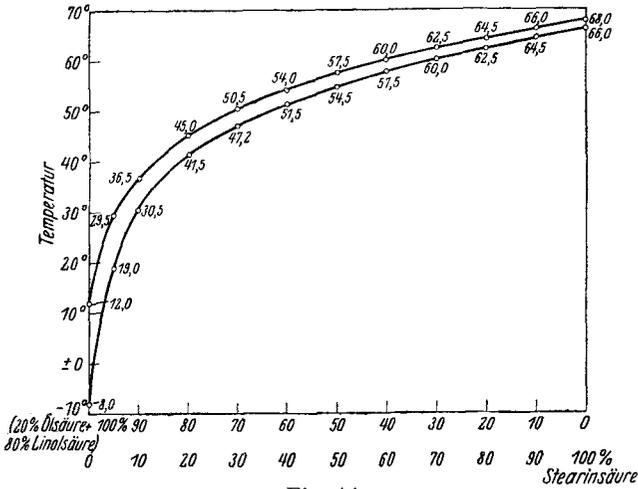


Fig. 14.

Tabelle 15.

System Stearinsäure (80% Isoölsäure + 20% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (80% Isoölsäure + 20% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhren erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66.0	68.0
90	10	64.7	67.0
80	20	63.0	65.0
70	30	60.5	63.2
60	40	58.0	60.7
50	50	55.0	58.0
40	60	51.0	55.0
30	70	46.5	51.0
20	80	41.3	46.2
10	90	35.5	41.0
0	100	34.0	38.0

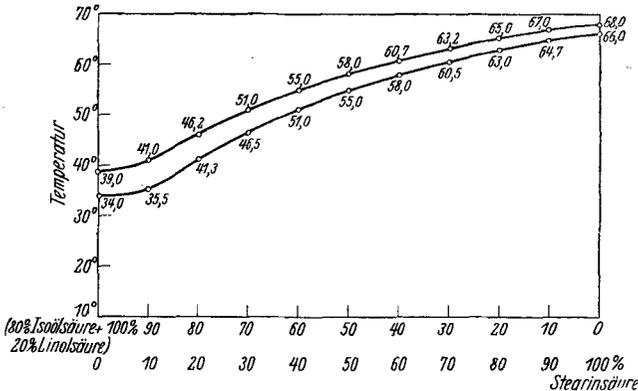


Fig. 15.

Tabelle 16.

System Stearinsäure (60% Isoölsäure + 40% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (60% Isoölsäure + 40% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhren erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66.0	68.0
90	10	64.5	66.5
80	20	63.0	64.0
70	30	61.2	63.5
60	40	59.0	61.5
50	50	56.5	59.5
40	60	53.0	56.0
30	70	48.5	52.0
20	80	42.7	47.0
10	90	35.5	39.7
5	95	32.5	37.0
0	100	31.0	36.0

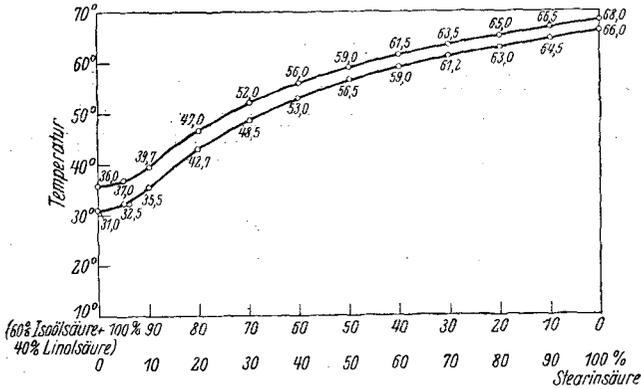


Fig. 16.

Tabelle 17.

System Stearinsäure (40% Isoölsäure + 60% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (40% Isoölsäure + 60% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhren erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66.0	68.0
90	10	64.5	66.5
80	20	63.0	65.2
70	30	61.2	63.5
60	40	58.7	61.3
50	50	56.0	58.8
40	60	52.7	56.0
30	70	48.5	52.5
20	80	42.2	47.5
10	90	33.0	39.0
4	96	27.0	33.0
0	100	26.0	32.0

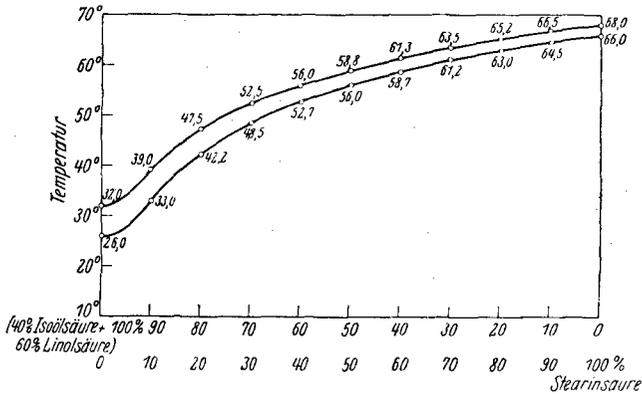


Fig. 17.

Tabelle 18.

System Stearinsäure (20% Isoölsäure + 80% Linolsäure).

Gewichts% Stearinsäure	Gewichts% (20% Isoölsäure + 80% Linolsäure)	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung bzw. im Röhrchen erhaltenen Schmelzpunkte
100	0	66.0	68.0
90	10	64.6	66.0
80	20	63.2	65.5
70	30	61.5	63.7
60	40	59.2	61.5
50	50	55.6	58.5
40	60	52.0	55.0
30	70	46.5	50.0
20	80	39.0	44.0
10	90	25.0	34.0
5	95	18.8	25.2
0	100	15.5	24.0

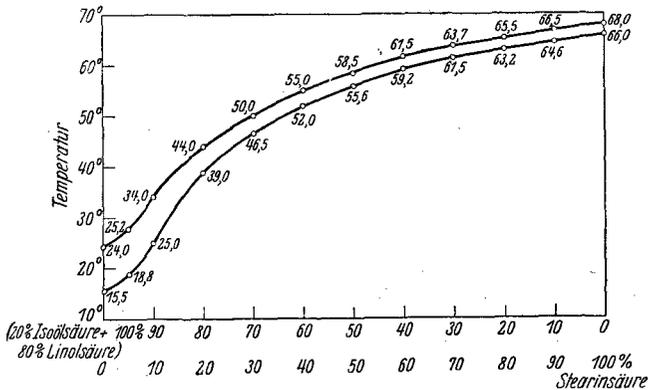


Fig. 18.

In beiden Systemen verlaufen die Erstarrungsflächen jeweils um einige, in den linolsäurereichen Mischungen, entsprechend

dem oben gekennzeichneten Verhalten der binären Mischungen, um viele Grade tiefer als die Schmelzflächen.

Im System Stearinsäure-Linolsäure-Ölsäure steigt die Schmelzfläche (Fig. 19) vom binären System Ölsäure-Linolsäure, die Erstarrungsfläche (Fig. 20) vom Linolsäurepunkt zunächst gegen den Ölsäurepunkt und dann erst gegen den Stearinsäurepunkt ziemlich stetig an, wobei in beiden Flächen im Gebiet der stearinsäurereichen und linolsäurearmen Mischungen eine Faltung eintritt.

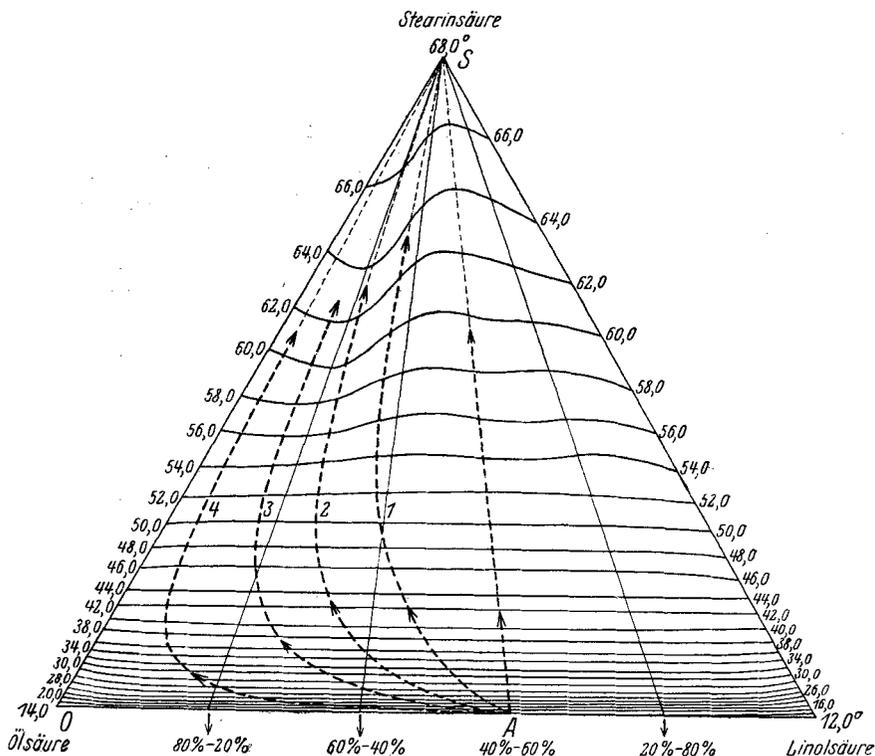


Fig. 19.

Im System Stearinsäure-Linolsäure-Isoölsäure steigt die Schmelz- (Fig. 21), wie die Erstarrungsfläche (Fig. 22) vom Linolsäurepunkt einerseits zum Isoölsäurepunkt, andererseits in anfangs etwas rascherer Weise zum Stearinsäurepunkt an. Andererseits fällt entsprechend der Tatsache der Ausbildung eines binären Eutektikums zwischen Stearinsäure und Isoölsäure die Schmelz- und Erstarrungsfläche vom Isoölsäurepunkt ab gegen ein ternäres

Eutektikum, das sich auf der Seite der isoölsäurereichen Mischungen ausbildet, wobei infolge der Stetigkeit der Schmelz- bzw. Erstarrungskurve des Systems Isoölsäure-Linolsäure von demselben an zunächst ein geringer Abfall in der Richtung gegen den Stearinsäurepunkt eintritt. Im Gebiet der stearinsäurereichen Mischungen treten Faltungen auf, u. zw. im Gegensatz zum vorbesprochenen System nicht nur auf der isoölsäure-, sondern auch auf der linolsäurereichen Seite.

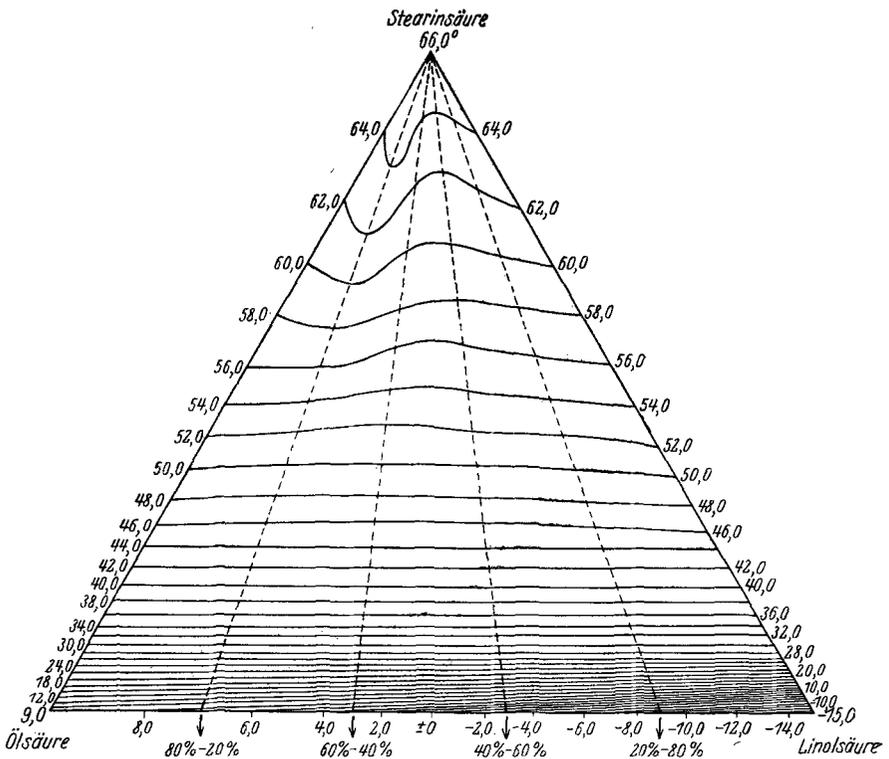


Fig. 20.

Stellen wir uns nun als Beispiel eines Fetthärtungsvorganges ein Gemenge von Öl- und Linolsäure in jenem Verhältnis vor, wie es ungefähr dem nicht hydrierten Baumwollsamensöl in Esterform entspricht, unter Weglassung des konstanten Gehaltes an den dort vorkommenden festen Säuren, würde ein Gemisch von 40·5% Öl- und 59·5% Linolsäure in Frage kommen. Wollte man nun die Reaktionsbahn eines solchen Gemenges in ihrem zeitlichen Verlauf festlegen, könnte man beispielsweise den Re-

aktionsverlauf durch Ermittlung der Jodzahl bzw. der Rhodanzahl feststellen. Trägt man nun im Konzentrationsdreieck für Mischungen von Stearin-, Öl- und Linolsäure als senkrechten Perpendikel z. B. die Jodzahlen der Gemische auf, erhält man, wie Fig. 23 zeigt, eine Jodzahlfläche, die uns die Jodzahl für alle Mischungen angibt, und die ihren Höchstwert bei Linolsäure hat, bei Ölsäure deren halben Wert besitzt und bei reiner Stearinsäure den Wert Null hat.

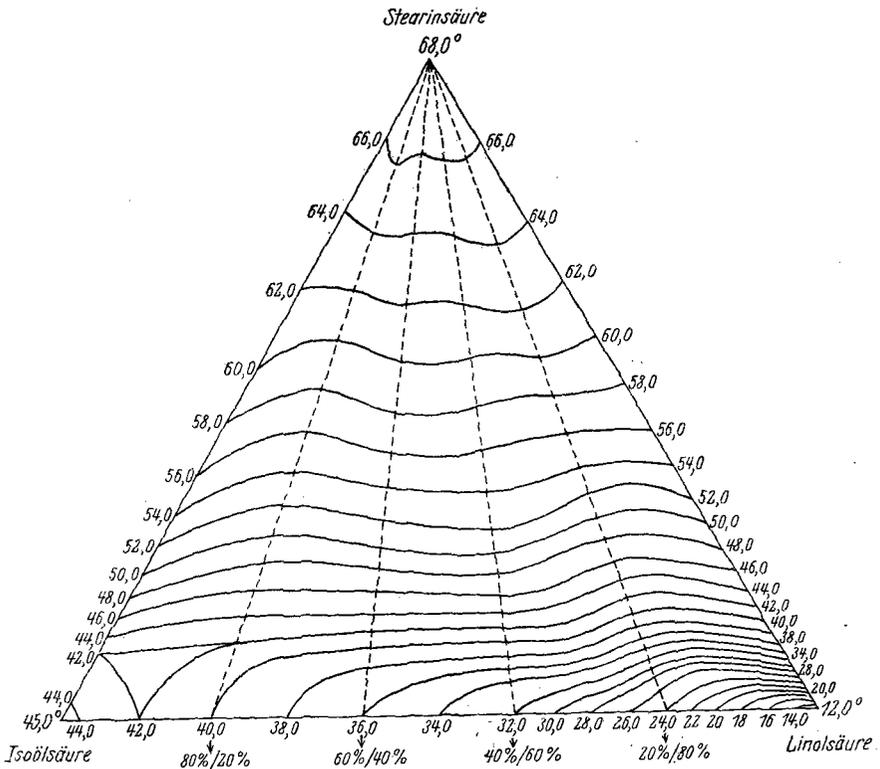


Fig. 21.

Bezüglich des Reaktionsverlaufes gibt es nun zwei in Wirklichkeit sicher nicht zutreffende Grenzfälle.

I. Im angenommenen Gemisch mit 59·5% Linol- und 40·5% Ölsäure werden beide Säuren mit gleicher Geschwindigkeit direkt zu Stearinsäure hydriert. Die Reaktionsbahn würde dann der Geraden A—S in Fig. 23 entsprechen.

II. Würde die Hydrierung von Linölsäure nicht direkt, sondern stufenweise über Ölsäure vor sich gehen und die erste Stufe

um so viel schneller verlaufen als die Hydrierung von Ölsäure zu Stearinsäure, so daß zuerst aus Linolsäure sich praktisch zuerst nur Ölsäure bildet und erst nach vollem Verlauf der Hydrierung nach der ersten Stufe die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure einträte, mit natürlich viel langsamerer Geschwindigkeit, so würde die Reaktionsbahn etwa durch  $A-O$ , der ersten Stufe entsprechend, und  $O-S$ , der zweiten Stufe entsprechend, verlaufen. Diese Reaktionsbahnen werden in Wirklichkeit, je nach dem größeren

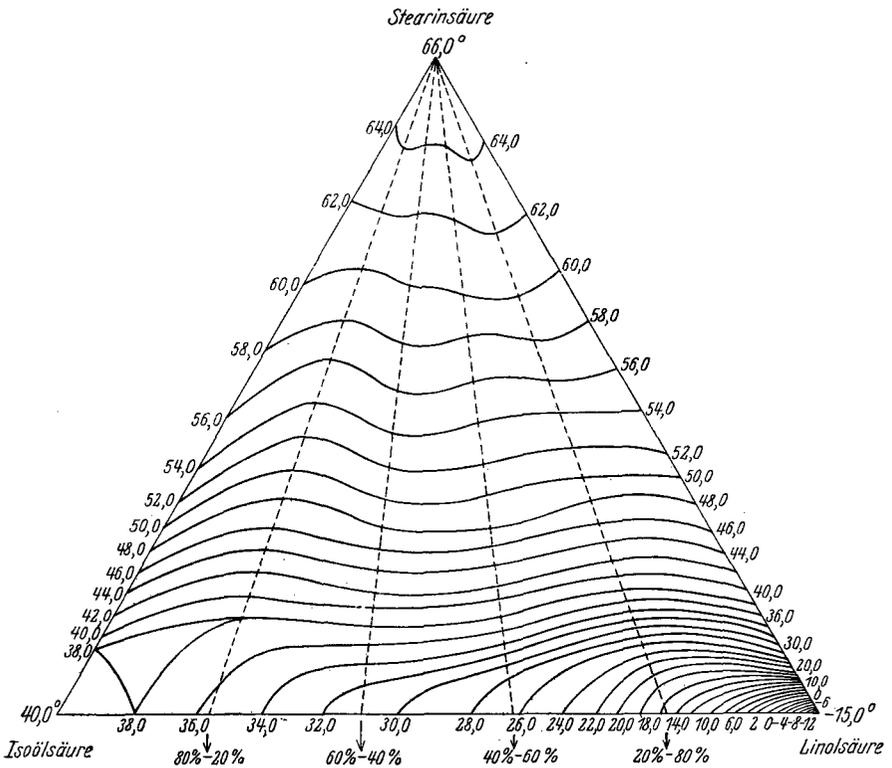


Fig. 22.

oder geringeren Verhältnis der Reduktionsgeschwindigkeit der Linolsäure in erster Stufe und der Ölsäure zwischen diesen Grenzfällen, verlaufen etwa wie die parabolischen Kurven 1—4 in Fig 23. Diese werden natürlich genau den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit der Verminderung des Nichtsättigungsgrades angeben. Eine allfällige Reduktion von Linolsäure zu höher schmelzender Isoölsäure bzw. eine Umlagerung zu Isoölsäure käme aus den aus Jodzahlen abgeleiteten Reaktionsbahnen nicht zum Aus-

druck, sondern nur eventuell aus Rhodanzahlen, die die weniger gesättigten Säuren angeben. Denn das gleiche Diagramm Fig. 23 gilt auch genau, wenn wir statt Ölsäure Isoölsäure setzen.

Bei der kinetischen Verfolgung der Reduktion würden also die aus Jodzahlen abgeleiteten als etwa 1—4 angenommenen Reaktionsbahnen nur dann mit den auf Grund von entsprechenden Schmelz- und Erstarrungspunkten ableitbaren Reaktionsbahnen

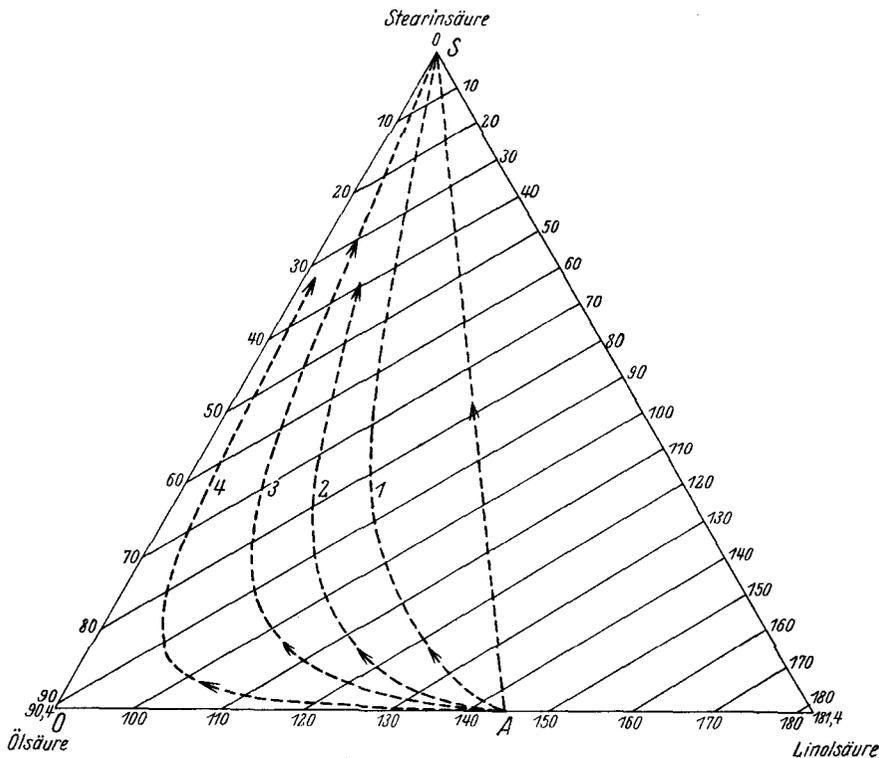


Fig. 23.

übereinstimmen und z. B. in dem Diagramm in Fig. 19 die gleiche Lage  $AS$ , 1, 2, 3, 4,  $AOS$  haben wie im Jodzahldiagramm Fig. 23 und die Zusammensetzung der Gemische in den einzelnen Zeitpunkten angeben, wenn nur Ölsäure und Stearinsäure als Produkte der Reduktion aufträten. In Wirklichkeit tritt zumindest aber noch „Isoölsäure“ als weitere Komponente auf. Es ist hiebei von der gleichfalls möglichen Umlagerung von Linolsäure zu isomeren höher schmelzenden Linolsäuren abgesehen.

Die Reaktionsbahn wäre also als Raumkurve in einem

Tetraeder darzustellen, bei dem zwei Seitenflächen den beiden von uns untersuchten ternären Systemen: Isoölsäure-Linolsäure-Stearinsäure und Ölsäure-Linolsäure-Stearinsäure entsprechen, das schematisch in Fig. 24 dargestellt erscheint.

Im hydrierten Baumwollsamensöl ist das Verhältnis Ölsäure-Linolsäure-Isoölsäure: 71 : 11 : 18. Diesem Verhältnis entspricht ein Punkt *E* auf einer Geraden, die vom Punkte „*N*“, entsprechend 13·2% Linolsäure und 86·8% Ölsäure, gegen den Isoölsäurepunkt geführt wird, die der punktierten Geraden *N*-Isoölsäure in Fig. 24 entspricht.

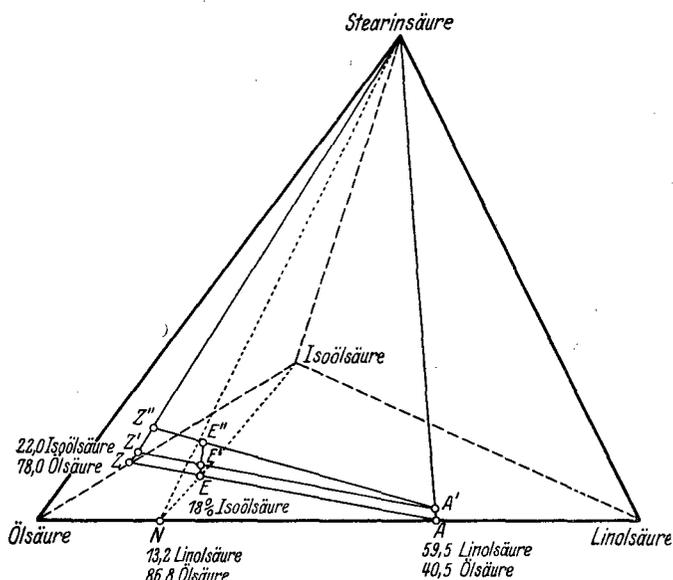


Fig. 24.

Wenn sich keine Stearinsäure bildet, kommt für uns das ternäre System: Ölsäure-Linolsäure-Isoölsäure in Frage, wie es in Fig. 24 durch die Tetraedergrundfläche dargestellt ist.

Der Punkt *A* in Fig. 24 stellt jenes Verhältnis von Ölsäure und Linolsäure vor, das dem nicht hydrogenisierten Baumwollsamensöl entspricht. Bildet sich keine Isoölsäure, führt die Hydrierung vom Punkt *A* nach dem Punkt *N* bzw. gegen reine Ölsäure. Bei Berücksichtigung der während der Hydrierung erfolgenden Bildung von Isoölsäure verschiebt sich das Verhältnis

von Ölsäure-Linolsäure längs der Linie  $A-Z$  über  $E$ , wenn wir annehmen, daß sich keine Stearinsäure bildet.

Um den härtenden Einfluß der Isoölsäure zu studieren, haben wir ein pseudobinäres System untersucht, das, im Schnitte  $A-Z$  liegend, von der Zusammensetzung  $A$  an bis zum Punkte  $E$  von 0% bis 18% steigende Mengen an Isoölsäure enthält.

Die Erstarrungs- und Schmelzpunkte dieses pseudobinären Systems mit den Komponenten  $A$  und  $E$  sind in der Tabelle 24 wiedergegeben und in der Fig. 25 graphisch dargestellt.

Tabelle 24.  
System  $E-A$ .

Gewichts% der Komponente $E$	Gewichts% der Komponente $A$	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100·0	0·0	7·5	24·0
83·3	16·7	5·5	22·0
71·4	28·6	3·0	20·0
55·6	44·4	1·0	16·0
38·5	61·5	— 3·0	13·0
33·3	66·7	— 4·0	12·0
0·0	100·0	— 3·0	12·0

Wir sehen also, daß ein steigender Gehalt von Isoölsäure *anfänglich keinen* Einfluß ausübt. Bei einer Zusammensetzung, die etwa 40% des Gemisches  $E$  und 60% von  $A$  entspricht, also bei einem Gehalt von etwa 7% von Isoölsäure, wirkt diese härtend bis zu einem Endgehalt an Isoölsäure von 18% beim Punkte  $E$ , wobei der Schmelzpunkt von 12 auf 24, der Erstarrungspunkt von — 3 auf 7·5° ansteigt.

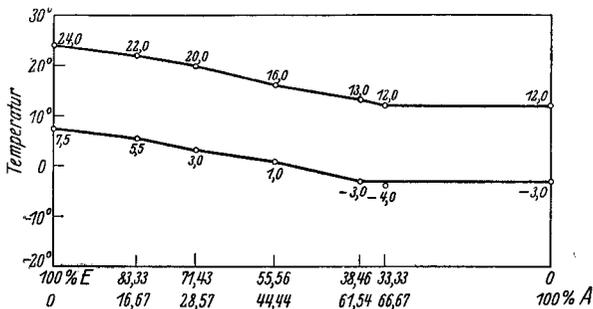


Fig. 25.

Nimmt man das gleiche Diagramm auf wie in Fig. 25, jedoch mit einem konstanten Gehalt von 1·8% Stearinsäure, also bezüglich der Konzentration etwa der Geraden  $A'-E'-Z'$  des

Raummodelles in Fig. 24 entsprechend, so sehen wir aus den Daten der Tabelle 25 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 26, daß der härtende Einfluß der Isoölsäurebildung noch vorhanden ist, aber schon bei den sehr geringen Stearinsäuregehalten deutlich zurücktritt.

Nehmen wir nun an, daß sich noch weiter Stearinsäure bildet, u. zw. etwa dem hydrierten Baumwollsamensöl entsprechend, von einem Anfangsgehalt von 1·8% bis auf 6·6% steigt, so liegen unsere Endmischungen in dem punktiert umrahmten Dreieck: *N*-Isoölsäure-Stearinsäure in Fig. 24 mit den Komponenten: Stearinsäure, Isoölsäure und dem konstant zusammengesetzten Gemenge: 13·2% Linolsäure + 86·8% Ölsäure als dritter Komponente, u. zw. beim Punkt des Verhältnisses: 7·9% Linolsäure, 51·1% Ölsäure, 12·9% Isoölsäure und 6·6% Stearinsäure<sup>15</sup>, bzw. auf 100 umgerechnet: 10·2% Linolsäure, 65·0% Ölsäure, 16·4% Isoölsäure und 8·4% Stearinsäure.

Tabelle 25.  
System *E'* - *A'*.

Gewichts% der Komponente <i>E'</i>	Gewichts% der Komponente <i>A'</i>	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100·0	0·0	11·0	22·0
83·3	16·7	7·0	21·5
58·8	41·2	3·0	21·0
43·5	56·5	0·0	21·0
28·6	71·4	— 2·0	20·0
0·0	100·0	— 5·0	18·0

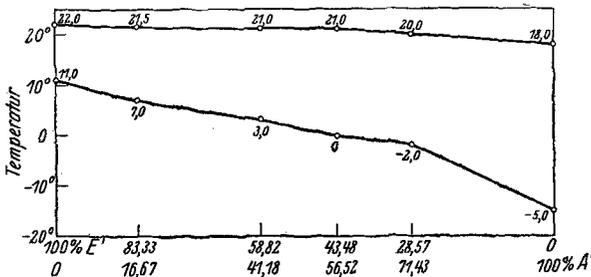


Fig. 26.

Dieser Punkt entspricht also dem Punkt *E''* im Tetraeder, auf der Geraden *A'—E''* liegend. Diese stellt schematisch eine Reaktionsbahn dar, wenn, wie oben angenommen wurde, das Öl-

<sup>15</sup> Diese Zahlen entsprechen den Verhältnissen im nicht verseiften Baumwollsamensöl.

säure-Linolsäuregemisch bis zu einem Punkt hydriert wird, wo sowohl Isoölsäure als Stearinsäure konform den Verhältnissen bei der Hydrierung von Baumwollsamensöl gebildet werden, aber ohne Anwesenheit von Palmitinsäure. Die näheren Daten sind aus der Tabelle 26 und der Fig. 27 ersichtlich, die zeigen, daß der härtende Einfluß steigenden Stearinsäuregehaltes deutlich zum Ausdruck kommt und er viel größer ist als bei bloßer Bildung von Isoölsäure. (Vgl. Diagramm Fig. 26.)

Tabelle 26.  
System  $E'' - A'$ .

Gewichts% der Komponente $E$	Gewichts% der Komponente $A$	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100·0	0·0	29·5	35·0
83·3	16·7	27·5	33·3
58·8	41·2	23·0	30·5
45·5	54·6	21·0	27·5
28·6	71·4	19·0	27·5
0·0	100·0	13·0	21·0

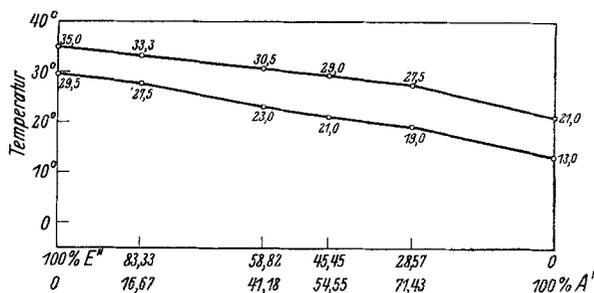


Fig. 27.

Da während der Hydrierung eine Änderung des Palmitinsäuregehaltes nicht eintritt, können wir leicht in ähnlicher Weise im gleichen Tetraeder wie in Fig. 24 die Verhältnisse übersehen, auch bei Anwesenheit der Palmitinsäure in jenem Verhältnis, wie es im Baumwollsamensöl vorliegt (rund 21%). Nur erscheinen dann als vier Komponenten nicht reine Stearinsäure, reine Linolsäure, reine Ölsäure, bzw. das Gemisch, das wir als Isoölsäure bezeichneten, sondern konstant zusammengesetzte Gemische dieser Stoffe mit einem Gehalt von rund 21% Palmitinsäure.

Untersuchen wir beispielsweise einen Schnitt  $A'_P - E''_P$ , der dem vorbehandelten Schnitt  $A' - E''$  ohne Palmitinsäure entspricht und bei dem die Zusammensetzung des Anfangs-

punktes  $A'_P$  20·9 Tl. Palmitinsäure, 1·81 Tl. Stearinsäure, 29·2 Tl. Ölsäure, 42·8 Tl. Linolsäure entspricht und in Esterform der Zusammensetzung des nicht hydrogenisierten Baumwollsamensöles konform ist, und der Endpunkt  $E''_P$  die Zusammensetzung: 51·5 Tl. Ölsäure, 7·9 Tl. Isoölsäure, 21·0 Tl. Palmitinsäure, 6·7 Tl. Stearinsäure, 12·9 Tl. Isoölsäure hat, konform der Zusammensetzung hydrogenisierten Baumwollsamensöles, so sehen wir aus den Daten der Tabelle 27 und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 28, daß der härtende Einfluß der Isoölsäurebildung und auch der Einfluß der gleichzeitigen Steigerung des Stearinsäuregehaltes bei einem Palmitinsäuregehalt von 20·9% vollkommen zurücktritt.

Tabelle 27.  
System  $E''_P-A'_P$ .  
Konstante Menge der Komponente  $E''_P = 1$  g.

Gewichts% der Komponente $E''_P$	Gewichts% der Komponente $A'_P$	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
100·00	0·0	35·0	38·0
83·33	16·67	35·0	38·0
58·82	41·18	34·5	37·7
43·48	56·52	34·8	38·0
28·57	71·43	35·0	38·0
0·0	100·00	35·0	39·0

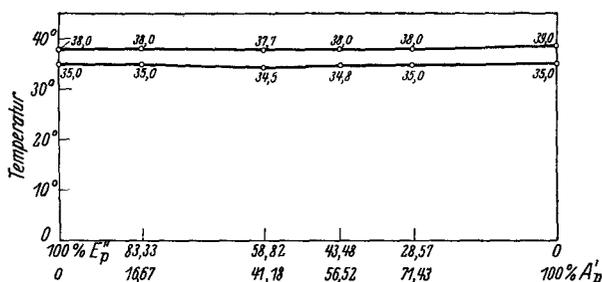


Fig. 28.

Eine solche Kurve gibt an, wie sich der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt bei konstantem Palmitinsäuregehalt von 21% und geringem Stearinsäuregehalt von 1·8% ändert, wenn bei Hydrierung die Linolsäure in Ölsäure und zum Teil in Isoölsäure übergeht und der ursprüngliche Stearinsäuregehalt von 1·8% auf 6·7% steigt.

Wir sehen, daß die Schmelzpunkte aller Mischungen nur höchstens um einen Grad differieren, und konnten daher die Temperatur von 39° allgemein als den Schmelzpunkt annehmen.

Ebenso variierte der Erstarrungspunkt um 1°, wenn un-

unterbrochen gerührt wurde. Wurde jedoch erst dann gerührt, wenn sich die ersten Kristalle zeigten, dann blieb der Erstarrungspunkt bei allen Gemischen konstant und betrug 35°.

Ganz dieselben Verhältnisse, Unabhängigkeit des Erstarrungs- und Schmelzpunktes von der Zusammensetzung, fanden wir bei der Bearbeitung des Systems: Ölsäure-Linolsäure mit einem konstanten Zusatz von 20·9% Palmitin- und konstant bleibendem Gehalt von 1·8% Stearinsäure, welches in der Tabelle 28 und in der Fig. 29 wiedergegeben ist.

Tabelle 28.

## System Ölsäure-Linolsäure.

Mit konstantem Zusatz: 20·9% Palmitinsäure und 1·8% Stearinsäure.

Gewichts% der Linolsäure	Konstanter Zusatz	Mittelwert der Erstarrungspunkte aus Zeitabkühlungskurven	Mittelwert der durch Klärung erhaltenen Schmelzpunkte
0·0	20·9% Palmitin-, 1·8% Stearinsäure	34·2	38·8
7·5		33·9	37·8
30·0		34·8	39·0
43·0		34·8	38·9
60·0		34·5	38·8
90·0		34·8	39·0
100·0		34·9	39·0

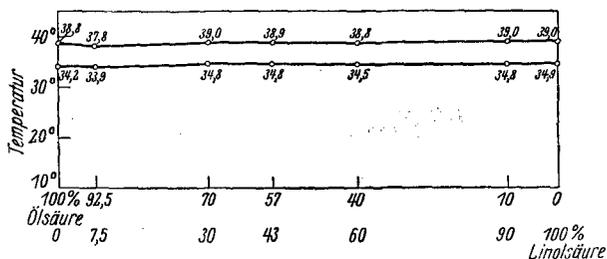


Fig. 29.

Wir sehen, daß bei größerem Gehalt an höher schmelzenden Fettsäuren der Übergang von Ölsäure in Isoölsäure nicht härtend wirkt, indem in derartigen Systemen die Erstarrungspunkte praktisch konstant bleiben.

Dagegen ist im Hinblick auf die Ergebnisse der Praxis bei der Härtung von Triglyzeriden von korrespondierender Zusammensetzung mit einer härtenden Wirkung eines Triisoolesin zu rechnen, auch bei relativ hohen Gehalten an Tripalmitin, doch war die korrespondierende Modelluntersuchung wegen der Schwierigkeit der Herstellung von Triisoolein nicht möglich.