

Ueber gehärtetes Arachisöl

Autor(en): **Viollier, R. / Iselin, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **29 (1938)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983341>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XXIX

1938

HEFT 1/2

Ueber gehärtetes Arachisöl.

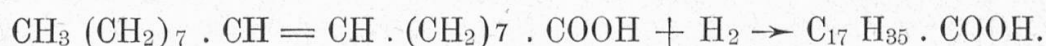
Von R. VIOLLIER und E. ISELIN.

(Mitteilung aus dem kantonalen Laboratorium Basel-Stadt.)

Durch die Erfindung der Fetthärtung ist eine neue Industrie entstanden, die sich in zahlreichen Fabriken über die ganze Erde verbreitet und weltwirtschaftliche Bedeutung gewonnen hat. Der Mangel an festen Speisefetten und der höhere Preis der vorwiegend aus dem Tierreich entnommenen Fette haben den durch Hydrierung künstlich veränderten Oelen zur ausgedehnten Verwendung als Lebensmittel und zur Herstellung von solchen verholfen. Viele Oele — insbesondere diejenigen aus der reichen Fettquelle der Meere, welche früher für die menschliche Ernährung ausschieden — konnten für diese durch die Härtung nutzbar gemacht werden. Die ausgedehnte Margarine- und Süsfettfabrikation wäre in ihrem heutigen Umfange undenkbar ohne die gehärteten Oele.

Sabatier und Senderens zeigten 1897, dass alle ungesättigten organischen Verbindungen in Dampfform durch feinverteiltes Nickel als Wasserstoffüberträger hydriert werden können. Die katalytische Fetthydrierung, bzw. Fetthärtung gelang erstmalig bei flüssigen Fetten im Jahre 1902 durch W. Normann. Sein bahnbrechendes D. R. P. 141 029 schaffte die Grundlage für die grosstechnische Hydrogenierung der Fette. In der Technik wird die Härtung bei erhöhter Temperatur (ca. 180—200°) und meist unter höherem Druck (bis zu 50 Atmosphären) ausgeführt. An und für sich ist der Druck nicht nötig, er beschleunigt aber den Verlauf der Härtung.

Normanns allererster Laboratoriumsversuch war die Ueberführung der Oelsäure in Stearinsäure durch Hydrierung:



Bei der vollständigen Härtung der flüssigen Glycerinester der hochmolekularen, ungesättigten Fettsäuren, wie z. B. der Oel-, Linol- und Linolensäure, bilden sich feste Glyceride der gesättigten Fettsäure, z. B. der Stearinsäure.

Fettart	Schmelzpunkt		Jodzahl		Verseifungszahl	
	vor der Härtung	nach der Härtung	vor der Härtung	nach der Härtung	vor der Härtung	nach der Härtung
Olivenöl . . .	—	70°	83,8	0,2	190,9	190,9
Mandelöl . . .	—	72°	99,1	0,0	193,7	191,8
Erdnussöl . . .	—	64—64,5°	93,5	0,0	193,0	191,6
Sesamöl . . .	—	68,5°	99,9	0,7	190,2	190,6
Kakaobutter . .	31°	63,5—64°	36,5	0,0	194,5	193,9
Mohnöl . . .	—	70,5°	139,0	0,3	193,2	191,3
Leinöl . . .	—	68°	168,1	0,2	191,8	189,6
Talg . . .	51°	62°	36,7	0,1	197,6	197,7
Schweinefett . .	36°	64°	48,4	1,05	197,5	196,8
Butter . . .	29,8°	50,8°	38,4	0,2	227,1	226,8
Lebertran . . .	—	63°	158,9	1,2	187,3	186,2

Vorstehende Tabelle (Röttger: Nahrungsmittelchemie, 1927, S. 1014) zeigt die Unterschiede hinsichtlich des Schmelzpunktes, der Jodzahl und der Verseifungszahl der Fette vor und nach der Hydrierung.

Bei der Hydrierung steigen der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt; das spezifische Gewicht wird erhöht, die Refraktionszahl sinkt und die Jodzahl kann bis auf null herunterfallen.

Es ist leicht ersichtlich, dass ein vollständig gehärtetes Fett vom Schmelzpunkt bis zu 60°, wie in der Tabelle angegeben, nur für die Technik, z. B. für die Kerzen- oder Seifenindustrie, Verwendung finden kann. Für die menschliche Ernährung aber kommt nur ein Härtingsprodukt in Betracht, das in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften den vom menschlichen Organismus am besten verwerteten natürlichen Speisefetten entspricht. Diese enthalten ausser Glyceriden gesättigter Säuren ungesättigte Bestandteile in bestimmter Menge, und zwar überwiegend als Verbindungen der Oelsäure. Der Härtingsprozess muss also nach Kaufmann (Stud. aus d. Fettg. 158) so gehärtet werden, dass er mehrfach ungesättigte Glyceride (z. B. Linolsäure in Erdnussöl) in einfache ungesättigte überführt, ohne die bereits vorhandene ungesättigte Fettsäure anzugreifen. Eine derart «selektive» (auswählende) Hydrierung wäre den Anforderungen der Ernährung weit besser angepasst, als etwa eine totale Härtung, die sämtliche ungesättigten Bestandteile zum Verschwinden bringt.

In der Praxis beobachtet man, dass halbgehärtete Fette — man härtet niemals zu Ende — bei gleicher Jodzahl und gleichem Schmelzpunkt bald ein Gemisch harter Stearinkörner, in Oel gebettet, bald eine geschmeidige schmalzartige Masse ergeben. Letztere, für die Margarinefabrikation erwünschte Konsistenz wurde durch eine weitere, sehr wichtige, neuzeitliche Entdeckung auf dem Gebiete der Fethärtung: die Abstimmbarkeit des

Katalysators für die selektive Sättigung bestimmter Doppelbindungen, erreicht. Nach Normann ist die Herstellung eines Katalysators, der Linolsäure und Linolensäure bis zur Oelsäure, nicht aber bis zur Stearinsäure reduziert, von grosser Bedeutung. Schmalz entsteht immer, wenn der Katalysator eine gewisse Ermüdung, eine partielle «Lähmung», erfahren hat. Diese Ermüdung wird künstlich u. a. auch durch vorsichtige Vergiftung des Katalysators mit Kohlenoxyd hervorgerufen.

Es liegt also in der Hand, schmalzartig weiche, talgharte oder auch stearinartig feste Fette zu erzielen.

Die Margarinefabrikation benützte anfänglich talgharte Fette vom Schmelzpunkt $40-45^{\circ}$; sie ist aber in den letzten Jahren zu Fetten von grösserer Geschmeidigkeit — als «Weichfette» oder auch «Weich-Hartfette» bezeichnet — meist vom Schmelzpunkt $30-32^{\circ}$ übergegangen.

Für uns war äusserst reizvoll, den sich abspielenden chemischen Prozess bei der Fetthärtung wissenschaftlich zu erforschen, um folgende Fragen zu beantworten:

1. Wie geht die Wasserstoffanlagerung vor sich, wenn ein Arachisöl — also ein Gemisch von einfach und mehrfach ungesättigten Glyceriden — vorliegt?
2. Welche Reaktionsprodukte bedingen die Härtung, d. h. die Erhöhung des Schmelzpunktes und die Bildung von Schmalz?

Zur Lösung dieser Fragen verwendeten wir 18 Proben aus einem technischen Härtungsprozess, die uns die Dansk Sojakagefabrik A/S in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

Ueber die Natur dieser Proben erhielten wir folgende Angaben:

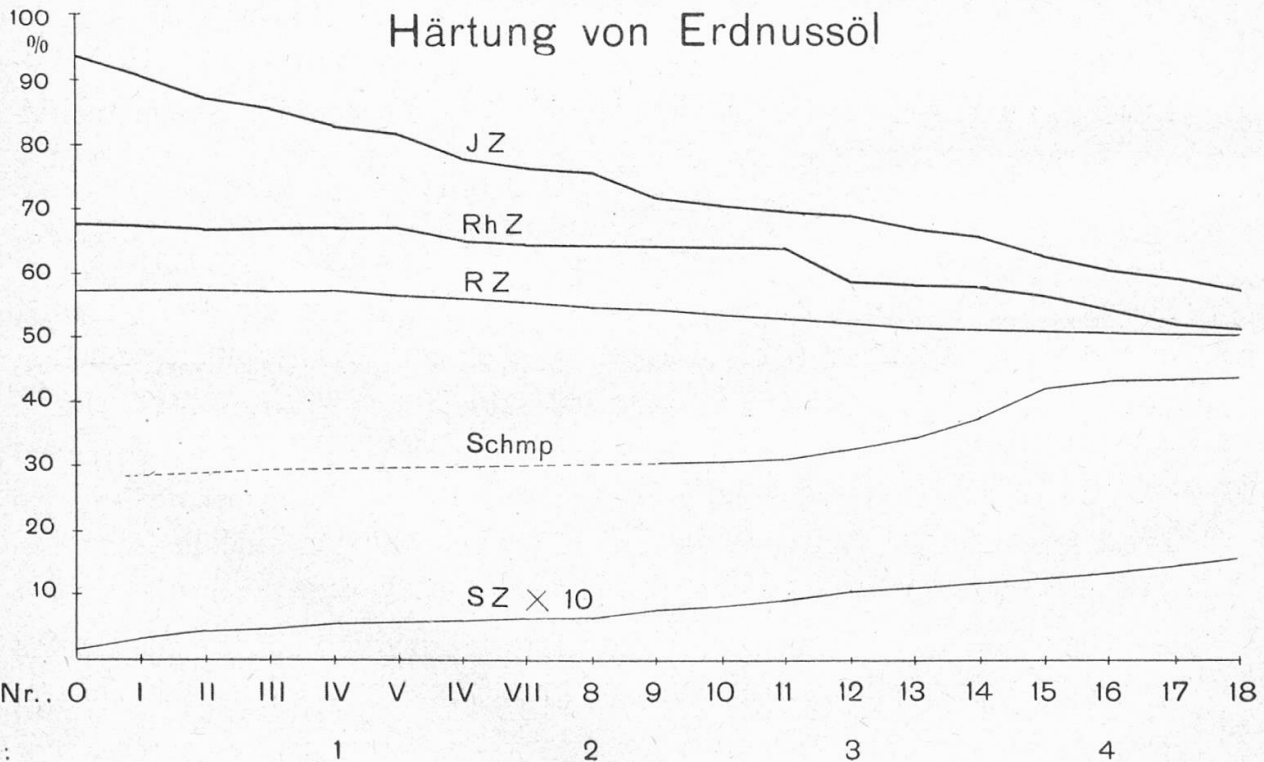
Die Entnahme der Proben erfolgte von 15 zu 15 Minuten, die Härtung wurde nach $4\frac{1}{2}$ Stunden (270 Minuten) bei einem Schmelzpunkt von 44° des gehärteten Fettes beendet. Die betreffenden Muster wurden nicht raffiniert, d. h. es wurde weder die entstandene Säuerung noch der Katalysatorengeruch (durch Ausdämpfen bei ca. $150-180^{\circ}$ C.) entfernt.

Die Ergebnisse der Analyse der betreffenden Fraktion sind in folgender Tabelle und kurvenmässiger Darstellung wiedergegeben:

Aus der Tabelle und der graphischen Darstellung des Härtungsverlaufes ist ersichtlich, dass die Refraktionszahl die äusserlich schon erkennbare, für die Margarinefabrikation erwünschte Eigenschaft der schmalz- oder talgartigen Konsistenz des jeweiligen Härtungsproduktes, nicht wiedergibt. Die Rhodanzahl sinkt sehr langsam und regelmässig und auch das plötzlich rasche Ansteigen des Schmelzpunktes (von Probe 11 an) bleibt ohne Einfluss auf diese Kennzahl. — Auch die Schmelzpunktskurve bleibt — während tiefgreifende physikalische und chemische Veränderungen im Fettaufbau entstehen — lange eine Gerade, die erst ab Probe 11 (wo sich im vermehrten Masse Glyceride von festen gesättigten Fettsäuren bilden) rasch

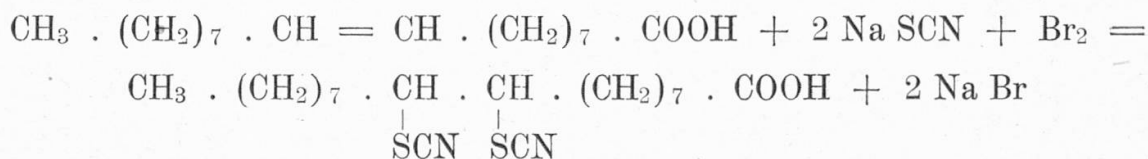
Härtung von Erdnussöl.

Nr.	Zeit in Std.	RZ. 40° C.	JZ. (Hanus)	RhZ. (Kaufmann)	SZ.	Klar- Schmp. °C.	Bemerkungen Konsistenz bei 15° C.
0	Beginn	57,2	93,8	67,8	0,15	flüssig	flüssig
I	1/4	57,3	90,7	67,3	0,31	ca. 28,4	flüssig, mit geringem Bodensatz
II	1/2	57,3	87,2	66,7	0,44	} 29,5 bis	Kristallbrei » zähflüssig » halbfest geschmeidige, schmalzartige Masse
III	3/4	57,0	85,5	66,9	0,45		
IV	1	57,2	82,9	66,9	0,56		
V	1 1/4	56,4	81,6	66,9	0,59		
VI	1 1/2	55,9	77,8	64,9	0,61		
VII	1 3/4	55,3	76,1	64,5	0,67		
8	2	54,5	75,5	64,2	0,67		
9	2 1/4	54,4	71,7	64,1	0,79	30,5	Schmalz
10	2 1/2	53,6	70,6	64,0	0,85	30,6	
11	2 3/4	52,8	69,7	63,9	0,92	31,2	talgartig
12	3	52,5	68,9	58,7	1,09	32,9	
13	3 1/4	51,5	66,9	58,2	1,14	34,5	stearinartig
14	3 1/2	51,2	65,7	58,0	1,23	37,8	
15	3 3/4	51,1	62,7	56,6	1,29	42,4	hart spröde
16	4	50,9	60,7	54,6	1,37	43,5	
17	4 1/4	50,8	59,4	52,0	1,49	43,8	
18	4 1/2	50,7	57,5	51,7	1,60	44,0	

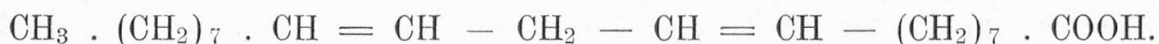


ansteigt. — Die Säurezahl zeigt eine geradlinige langsame Zunahme und ist bedingt durch eine, wenn auch geringe, hydrolytische Spaltung der Fette zu freien Säuren. Kaufmann konnte diese hydrolytische Spaltung bewusst einleiten und mit der katalytischen Hydrierung in einem Arbeitsgang vereinigen, welcher als «Hydrierspaltung» zur Herstellung gesättigter Fettsäuren technische Verwendung findet.

Die in der Tabelle angeführte Jodzahl (JZ.) nach Hanus und die rhodanometrische Jodzahl oder Rhodanzahl (RhZ.) nach Kaufmann, geben die beste Kontrolle über den Härtungsvorgang und erlauben, die Absättigung ungesättigter Fettsäuren zahlenmässig zu verfolgen. Beide Kennzahlen kombiniert, ermöglichen tiefgehende, zuvor unbekannte Einblicke in den Feinbau der Fette und Oele. Die Jodzahl erfasst alle Doppelbindungen, die Rhodanzahl — d. h. die von 100 g Fett verbrauchte Menge Rhodan, ausgedrückt durch die äquivalente Menge Jod — dagegen erfasst nur einen Teil der vorhandenen Doppelbindungen. So wird bei Oelsäure und deren Isomeren, wie z. B. Elaïdinsäure, Rhodan angelagert unter Bildung des gut kristallisierenden Dirhodanids: 9,10-Dirhodanstearinsäure (1):



Da der SCN-Gehalt als äquivalente Menge Jod ausgedrückt wird, so muss bei der Oelsäure, als einfach ungesättigter Fettsäure, die Rhodanzahl der Jodzahl von Oelsäure: 89,2 entsprechen. Anders ist es bei der im Arachisöl ebenfalls vorkommenden zweiten ungesättigten Fettsäure, der Linolsäure, mit zwei Doppelbindungen:



Hier erfolgt die Anlagerung des Rhodans nur an eine Doppelbindung; die Rhodanzahl ist also die Hälfte der Jodzahl. Beide Kennzahlen erlauben uns also, Oelsäure (und Isomere) und Linolsäure neben gesättigten Fettsäuren, ohne besondere Schwierigkeit zu erfassen und damit die im Erdnussöl vorkommenden Säuren, respektive Glyceride, quantitativ zu bestimmen.

Bei der Härtung von Erdnussöl fällt die Rhodanzahl von Probe Nr. 0 bis Nr. 11 — $2\frac{3}{4}$ Stunden Härtungsdauer — nur um 4 Einheiten, während gleichzeitig die Jodzahl um 24 Einheiten sinkt. Das beweist, dass die Hydrierung zunächst die Linolsäure angreift, während die Glyceride der Oelsäure dagegen zuerst unverändert bleiben. Wir haben demnach eine partielle, selektive Hydrierung. Die Jodzahl des Endproduktes nach $4\frac{1}{2}$ -stündiger Härtung — Schmelzpunkt 44° C. — ist aber noch unerwartet hoch ($51,7^{\circ}$) und widerspricht der üblichen Vorstellung über den Hydrierungsverlauf, wonach ausschliesslich die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Fettsäuren unter Bildung gesättigter Verbindungen die Härtung eines Fettes bedingt.

Die quantitativen Verhältnisse der ungesättigten Fettsäuren erlauben aber einen guten Einblick in den Prozess ihrer Absättigung durch Wasserstoff. Die gesättigten Bestandteile (G), die nur einfach ungesättigten Säuren vom Typus der Oelsäure (O) und die mehrfach ungesättigte Linolsäure (L) lassen sich nach folgenden Formeln aus Jodzahl und Rhodanzahl berechnen:

$$G = 1,158 (86,5 - \text{RhZ.}) = 100 - 1,158 \text{ RhZ.}$$

$$O = 1,162 (2 \text{ RhZ.} - \text{JZ.})$$

$$L = 1,154 (\text{JZ.} - \text{RhZ.})$$

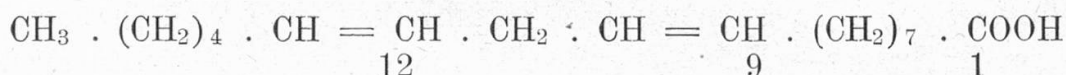
Die prozentuale Zusammensetzung der einzelnen Härtingsprodukte ist in folgender Tabelle wiedergegeben; in der zugehörigen Kurventafel sind die Mengenverhältnisse proportional der Versuchsdauer eingetragen.

Die Rhodanzahl lässt — wie schon oben gesagt — keine Unterschiede erkennen zwischen Oelsäure und seinen Isomeren. Die Glyceride der einfach ungesättigten Fettsäuren wurden während der $2\frac{3}{4}$ stündigen Härtung (Probe Nr. 0—11) nicht hydriert, trotz je einer reduzierbaren Doppelbindung, sondern haben sich im Gegenteil um ca. 20% auf Kosten der Linolsäure, die bei der Härtung die Hauptrolle spielt, vermehrt. Diese ist denn auch in der gleichen Zeit von anfänglich 30% auf 6,7% gesunken. Die Menge der gesättigten Anteile hat sich gleichzeitig — auch auf Kosten der Linolsäure — wenig (ca. 5%) erhöht, sodass die auffallende Veränderung in der Konsistenz des gehärteten Arachisöls nur auf die Bildung von einfach ungesättigten festen Säuren, den sogenannten Isoölsäuren, zurückgeführt werden kann. Die Bildung der Isoölsäure ist in der Margarinefabrikation sehr willkommen, da sie die Bildung fester, aber niedrig schmelzender Fette veranlasst, auf deren Entstehen sogar der ganze Härtingsprozess beruhen kann.

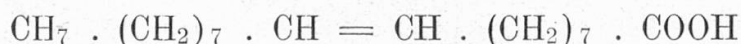
Nach W. Normann ist das erstrebenswerte Ziel der Fetthärtung die Hydrierung der mehrfach ungesättigten Verbindungen (z. B. der Linol- und Linolensäure) bis zu einfach ungesättigten Säuren. Diese bei Zimmertemperatur festen, ungesättigten Säuren kommen in natürlichen Fetten und Oelen (ausser geringen Mengen als Vaccensäure*) nicht vor und sind typisch für gehärtete Fette.

Van der Veen hydrierte reinen Linolsäureäthylester mit Nickel-Kieselgur-Katalysator bei 200° und bestätigte die bei der Härtung von Erdnussöl beobachteten Veränderungen. Sie lassen sich kurz wie folgt wiedergeben:

Linolsäure [als Oktadekadien — (9,12) säure — (1)]:



Hier wird — ohne Wanderung der Doppelbindung — durch Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff die 12—13 Doppelbindung (von der COOH-Gruppe am weitesten entfernt) gesättigt unter Bildung von 9,10-Oktadezensäure



und etwas Stearinsäure (ca. 9%).

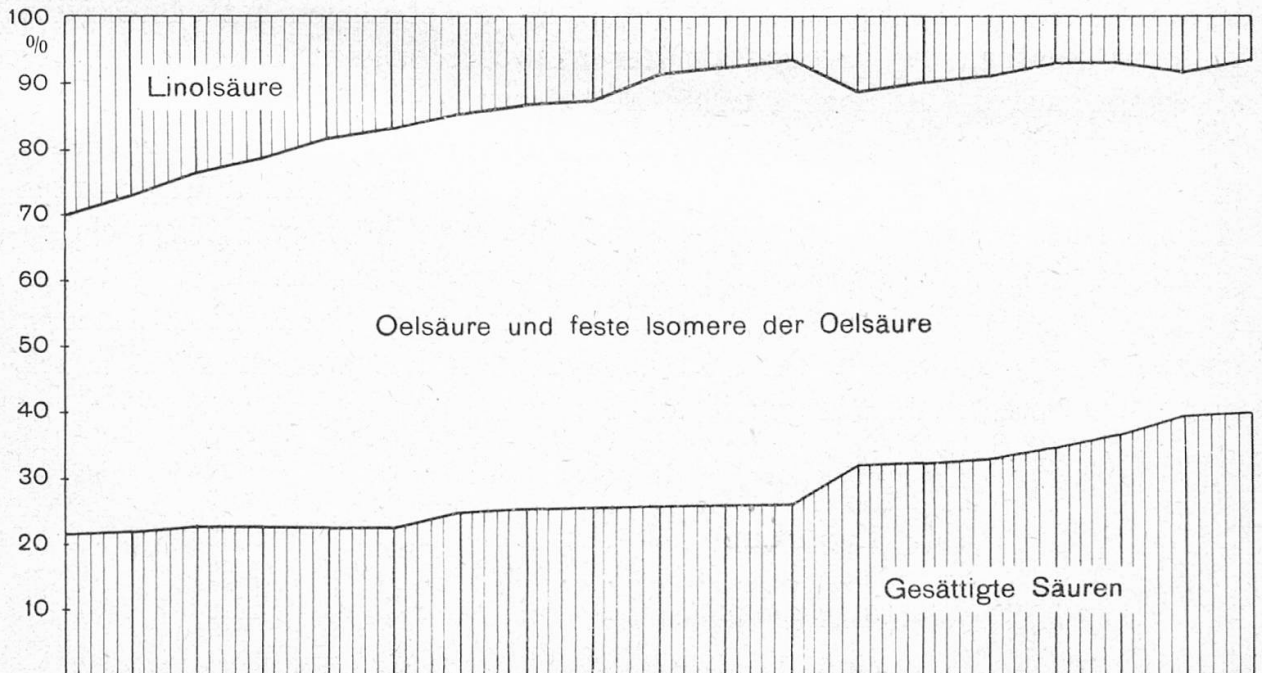
Die entstandene 9,10-Oktadezensäure besteht aus einer Mischung der 9,10-Oelsäure und der 9,10-Elaïdinsäure (Isoölsäure) im Verhältnis von ca. 1:1.

*) nach Bertram im Rindstalg 4%, im Hammeltalg 2%.

Härtung von Erdnussöl.

Nr.	Zeit in Std.	% Glyceride			Klar- Schmelz- punkt ° C.	Bemerkungen Konsistenz bei 15° C.
		gesättigte Bestand- teile	der einfach ungesätt. Fettsäuren (Oelsäure- Isoölsäure)	der Linol- säure		
0	Beginn	21,5	48,6	30,0	flüssig	flüssig
I	1/4	22,1	51,0	27,0	ca. 28,4	flüssig, mit geringem Bodensatz
II	1/2	22,8	53,7	23,7	} 29,5 bis	Kristallbrei
III	3/4	22,5	56,1	21,5		
IV	1	22,5	59,1	18,4		
V	1 1/4	22,5	60,5	17,0		
VI	1 1/2	24,8	60,4	14,9		
VII	1 3/4	25,3	61,4	13,3		
8	2	25,7	61,4	13,0		
9	2 1/4	25,8	65,6	8,7	30,5	Schmalz
10	2 1/2	25,9	66,6	7,6	30,6	
11	2 3/4	26,0	67,5	6,7	31,2	talgartig
12	3	32,0	56,3	11,7	32,9	
13	3 1/4	32,6	57,6	10,0	34,5	stearinartig
14	3 1/2	32,9	58,4	8,8	37,8	
15	3 3/4	34,5	58,7	7,0	42,4	
16	4	36,8	56,4	7,0	43,5	hart spröde
17	4 1/4	39,8	51,8	8,5	43,8	
18	4 1/2	40,2	53,3	6,6	44,0	

Härtung von Erdnussöl



Proben Nr.: 0 I II III IV V IV VII 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

Stunden: 1 2 3 4

Konsistenz: flüssig Kristallbrei schmalzartige Masse talgartig stearinartig

Beide Härtungsverläufe lassen sich verwirklichen:

Linolsäure → Oelsäuren bei Temperaturerhöhung,

Linolsäure → Stearinsäure bei Druckerhöhung und niedriger Härtungstemperatur.

Im weiteren Härtungsverlauf zwischen $2\frac{3}{4}$ bis 3 Stunden (Probe Nr. 11 und 12) tritt plötzlich eine auffallende Diskrepanz zwischen Jodzahl und rhodanometrischer Jodzahl ein, welche auf eine plötzliche Verschiebung der Doppelbindungen oder eine «Dehydrierung» hindeutet. Hier wäre demnach eine Umkehrung der Katalyse oder auch schon Krackungen, bzw. rein thermische Zersetzungen anzunehmen. Dies ist nach W. Normann möglich, erzeugt doch das amerikanische Patent 1 144589 trocknende Oele aus schlecht trocknenden durch Wasserstoffanlagerung und darauffolgende Abspaltung (also durch Verschiebung auf diesem Weg des Ortes der Doppelbindung). Unsere Kurventafel gibt infolge der Bildung neuer ungesättigter Stoffe, die mit Rhodan keine Additionsreaktionen bilden, diese als neugebildete «Linolsäure» errechnet wieder. Gleichzeitig findet eine rasche Steigerung des Schmelzpunktes von $31,2^{\circ}$ bis zum Maximum von 44° C. statt, die wiederum mit der raschen Zunahme der festen gesättigten Fettsäuren um 14% begründet ist. Sie bildet die Endphase des Hydrierverlaufes, wobei die Oelsäure zum Teil elaidiniert und der Gehalt an einfach ungesättigter Säure von 67,5- auf 53,3% durch Reduktion zu den genannten gesättigten Säuren herabgesetzt wird. Immerhin ist im Endprodukt der Härtung der Gehalt an Glyceriden der Oelsäuregruppe immer noch höher als im ursprünglichen Oel, sodass der analytische Nachweis von Hartfett durch die typische Isoölsäure auch in Fettmischungen unschwer zu erbringen ist (Isoölsäureprobe*): Bestimmung der Jodzahl der aus dem schwer löslichen Bleisalz abgeschiedenen festen ungesättigten Fettsäuren).

Zum Vergleich wurde ein im Handel befindliches gehärtetes Arachisöl, das «Astrafett», herangezogen, um festzustellen, ob prinzipielle Unterschiede im chemischen Aufbau bestehen. Es wäre ja möglich, dass die gewünschte schmalzartige Konsistenz nicht nur durch die Bildung fester isoöhlaltiger Glyceride erreicht wird, sondern auch durch einen anderen speziellen Hydrierverlauf der gleiche Erfolg erzielt werden kann. Nachstehend unsere Analysenergebnisse:

<i>Astrafett</i> :	RZ. bei 40° C.	51,0
	JZ. (Hanus)	62,5
	RhZ. (Kaufmann)	56,8
	SZ.	0,16
	Klarschmelzpunkt $^{\circ}$ C.	41,2
Glyceride:	I. gesättigte Bestandteile . . . %	= 34,3
	(gesättigte Fettsäuren + Unverseifbares)	
	II. Oelsäure (Isoölsäure) . . . %	= 59,3
	III. Linolsäure %	= 6,6

*) *Grün*, Analyse der Fette und Wachse, Bd. I, 1925, S. 371. — *Grossfeld*, Z. U. L. 59, 239 (1930), 68, 352 (1934). — *Wizöff*, 1930.

Das Fett dürfte demnach einem isoöhlhaltigen Glyceridgemisch der untersuchten Probe Erdnusshartfett Nr. 15 entsprechen.

Mit diesem Astrafett wurde zwecks Prüfung des Nachweises von gehärtetem Erdnussöl in Kochfetten und Margarinen folgende Fettmischung hergestellt:

Kokosfett «Palmina»	50 Gewichtsteile
Schweinefett	25 Gewichtsteile
Astrafett	25 Gewichtsteile

3 g Fettsäuren, aus der Fettmischung durch Verseifung gewonnen und nach der Bleisalz-Alkohol-Methode von Twitchell (Wizöff) behandelt, lieferten durch Zersetzung der abgetrennten Bleiseifen 1,06 g feste Fettsäuren. Die nach Hanus bestimmte Jodzahl: 10,8 zeigt, dass wir im aus den schwer löslichen Bleiseifen erhaltenen Fettsäuregemisch feste ungesättigte Fettsäuren, Isoölsäuren (12%), nachweisen können, die aus dem gehärteten Arachisöl (Astrafett) stammen.

Bei natürlichen Fetten haben die gleicherweise abgeschiedenen festen Fettsäuren meistens eine Jodzahl zwischen 1 und 2, bei Talg (infolge der Anwesenheit von Vaccensäure) bis 5, bei gehärteten Fetten von schmalz- bis talgigartiger Konsistenz in der Regel um 20 herum, jedoch auch bis 50 und darüber.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der Jodzahl und der Rhodanzahl gelang es uns, den Härungsverlauf von Erdnussöl zu verfolgen und die Absättigung ungesättigter Fettsäureglyceride zahlenmässig zu erfassen:

1. Die Härtung ist selektiv. Zuerst wird die mehrfach ungesättigte Fettsäure, die Linolsäure, respektive ihr Glycerid, durch Wasserstoff partiell hydriert, d. h. es wird nur an eine Doppelbindung (9,10 Stellung) Wasserstoff angelagert. Dadurch erfolgt eine starke Zunahme an festen, einfach ungesättigten Säuren (Isoölsäuren) auf Kosten der Linolsäure, deren Menge sich um das Fünffache reduziert.
2. Die vorhandene Oelsäure wird zum Teil in die stereoisomere Elaïdinform umgewandelt.
3. Die Zunahme an festen gesättigten Bestandteilen, wie Glyceride der Stearinsäure, ist zunächst unbedeutend.
4. Erst infolge längerer Härtung (über $2\frac{3}{4}$ Stunden) werden die Oelsäure und die mittlerweile entstandenen Isomeren reduziert; die Menge der gesättigten Anteile (ebenso der Schmelzpunkt des Härungsproduktes) steigt zuungunsten des Gehaltes an Oelsäureglyceriden, und gleichzeitig treten Verschiebungen der Doppelbindungen ein, erkennbar an der Diskrepanz von Jodzahl und Rhodanzahl und der vorübergehenden Erhöhung des Gehaltes an «Linolsäure».

5. Die Erhöhung des Schmelzpunktes und die Bildung von Schmalz ist in erster Linie auf das Entstehen der bei Zimmertemperatur festen, ungesättigten Säuren, der Isoölsäuren, zurückzuführen.
6. Durch den analytischen Nachweis dieser Säuren kann ein hydriertes Fett auch in Fettgemischen leicht erkannt werden.

Literaturquellen.

- H. P. Kaufmann*: Studien auf dem Fettgebiet, 1935, Verlag Springer (sämtliche Arbeiten von Kaufmann).
- W. Normann*: Fortschritte auf dem Gebiete der Fetthärtung, Ch. Z., **1935**, 251; Zur Entstehung der Fetthärtung, Ch. Z., **1937**, 20; Oelhärtung bei niedriger Temperatur, Z. U. L., **73**, 276 (1937).
- K. H. Bauer*: Die gehärteten Fette in der Lebensmittelchemie, Ch. Z., **1934**, 541.
- H. Stadlinger*: Linolsäuregehalt der Knochenfette, Ch. Z., **1927**, 667, 686, 706; Kritik über das Buch von Kaufmann: Studien auf dem Fettgebiet, Ch. Z., **1935**, 879.
- Bömer*, im Handbuch der Lebensmittelchemie, I. Bd., 1933.
- Wizöff*, Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie, 1930.

Nachweis von Gelatine in Käse.

Von Dr. TH. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Da es in einzelnen Staaten gestattet ist, Gelatine zu Schmelzkäse zuzusetzen, ist eine gewisse Möglichkeit vorhanden, dass ein solcher Zusatz, der bei uns als Verfälschung gelten müsste, auch hier gelegentlich vorkommen könnte. Es ist daher nicht unangebracht, über eine Methode zum Nachweis dieses Zusatzes zu verfügen.

Das Verfahren, welches das Schweizerische Lebensmittelbuch für die Gelatinebestimmung in Rahm gibt, Fällung des Trichloressigsäureserums mit Phosphormolybdänsäure, versagt hier, weil bereits bei Abwesenheit von Gelatine eine Fällung entsteht. Auch meine für Rahmeis ausgearbeitete Bestimmungsmethode¹⁾, welche auf der Fällung des Cuprisulfatserums mit Phosphormolybdänsäure beruht, eignet sich aus demselben Grunde nicht. Ein Greyerzer Käse gab auch hier eine starke Fällung von Kaseinabbauprodukten. Als nun aber das Cuprisulfatserum durch Schwefelwasserstoff entkupfert wurde, fielen die störenden Stoffe zum grossen Teil aus. Der Phosphormolybdän-Niederschlag war bedeutend geringer als vorher. Als man nun noch das Fällungsmittel änderte und Taninn wählte, blieb die Lösung vollständig klar. Wurde hingegen dem Käse 1% Gelatine zugesetzt, so entstand eine starke Fällung. Die Verbrennung des ausgewaschenen und zentrifugierten Niederschlages nach Kjeldahl ergab zwar nur eine Ausbeute von 35—40%; der grössere Teil der Gelatine war mit den störenden Abbauprodukten zugleich ausgefallen und verloren gegangen. Da es sich aber hier

¹⁾ *Th. von Fellenberg*, Mitt. **25**, 246, 1934.