

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 59 (1968)

Heft: 1-2

Artikel: Beitrag zur gaschromatographischen Untersuchung von Fetten und Oelen. 4. Mitteilung, Die katalytische Hydrierung als Hilfsmittel zur Identifizierung und Bestimmung ungesättigter Fettsäuren

Autor: Hadorn, H. / Zürcher, K.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982162>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Beitrag zur gaschromatographischen Untersuchung von Fetten und Oelen

4. Mitteilung

Die katalytische Hydrierung als Hilfsmittel zur Identifizierung und Bestimmung ungesättigter Fettsäuren

H. Hadorn* und K. Zürcher

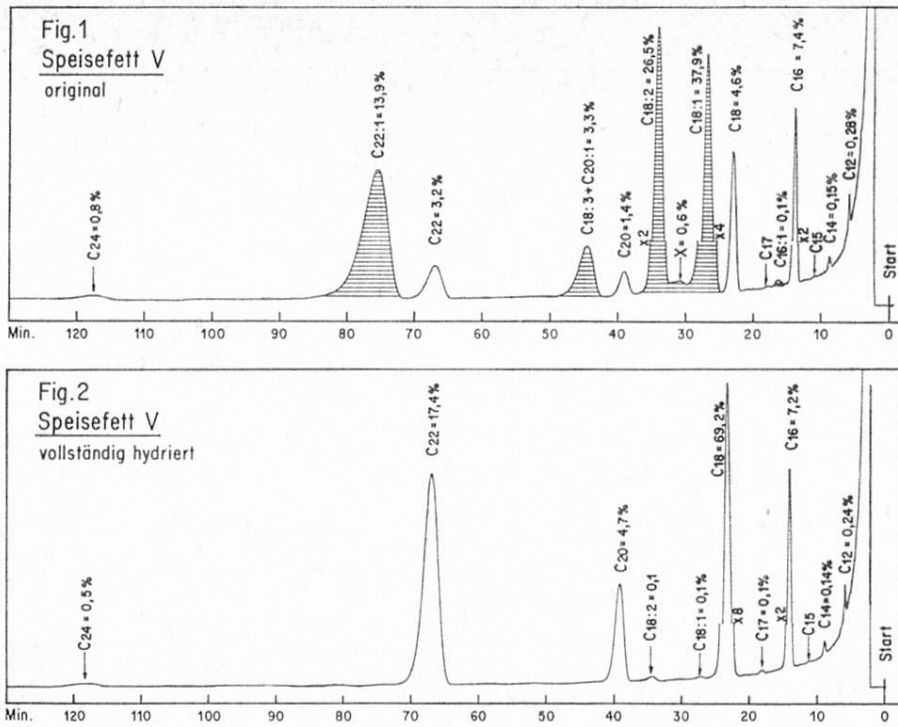
Aus dem Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

1. Einleitung und Prinzip der Methode

Die Methoden zur quantitativen gaschromatographischen Bestimmung der Fettsäuren in Fetten und Oelen sind heute ziemlich vervollkommen. Wir verfügen über Trennsäulen, welche die Methylester der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren sauber trennen. Auch die quantitativen Auswertmethoden liefern zum Teil recht genaue und gut reproduzierbare Resultate (1, 2). Bei gewissen Fettmischungen, die eine große Anzahl verschiedenartiger Fettsäuren enthalten, ist es oft schwierig, die einzelnen Peaks richtig zu deuten. Gelegentlich kommt es auch vor, daß sich eine gesättigte und eine ungesättigte Fettsäure in einem Peak überlagern. So erhält man beispielsweise auf der Polyäthylenglycol-succinat-Säule auf Chromosorb W für die Linolensäure $C_{18:3}$ und die Gadoleinsäure $C_{20:1}$ nur einen Peak.

Nach *Piorr* (3) enthält Rapsöl beträchtliche Mengen Gadoleinsäure (12,9 %). Will man diese von der Linolensäure abtrennen, muß eine andere Säule mit einer anderen flüssigen Phase benützt werden. Durch katalytische Hydrierung werden die beiden ungesättigten Säuren in die entsprechenden gesättigten Säuren übergeführt, die auf der Polyäthylenglycol-succinat-Säule sauber getrennt werden. Indirekt lassen sich Linolensäure und Gadoleinsäure berechnen. In teilweise gehärteten Fetten, wie sie die Fettindustrie für die Fabrikation von Speisefettmischungen, Margarinen oder für die Biscuit-Herstellung anbietet, erhält man oft recht komplizierte Gaschromatogramme mit zahlreichen Peaks. Auf Grund der relativen Retentionszeit läßt sich nicht immer entscheiden, ob eine gesättigte oder eine ungesättigte Fettsäure mit höherer Anzahl C-Atome vorliegt. Oft treten auch Peaks auf, deren Retentionszeit in keine der bekannten homologen Reihen paßt. Durch die katalytische Hydrierung des Fettes werden alle ungesättigten Fettsäuren in gesättigte übergeführt. Vergleicht man nun die Gaschromatogramme vor und nach der Hydrierung, so lassen sich wertvolle Schlußfolgerungen ziehen. Das Verfahren wird durch die Figuren 1 und 2 an einem relativ einfachen Beispiel veranschaulicht. Im Chromatogramm des Speisefettes (Figur 1) sind die Peaks der ungesättigten Fettsäuren schraffiert dargestellt. Im Chromatogramm

* Herrn Prof. Dr. O. Högl zum 70. Geburtstag gewidmet.



Figuren 1 und 2. GC der Fettsäuren-Methylester eines Speisefettes vor und nach vollständiger Hydrierung.

nach vollständiger Hydrierung (Figur 2) sind alle ungesättigten Fettsäuren verschwunden. Dafür sind die Peaks der entsprechenden gesättigten Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome um den entsprechenden Betrag erhöht. Der Gehalt an Erucasäure $C_{22:1}$ im Speisefett beträgt 13,9 %. Nach vollständiger Hydrierung ist der Erucasäure-Peak verschwunden. Dafür ist der Peak der Behensäure C_{22} von ursprünglich 3,2 % auf 17,4 % angestiegen. Die Differenz von 14,2 % entspricht recht genau dem Erucasäure-Gehalt (13,9 %) vor der Hydrierung. Die Brauchbarkeit des Verfahrens soll in dieser Arbeit durch einige weitere Beispiele und durch systematische Versuche an teilweise und vollständig hydrierten Oelen und Fetten belegt werden.

Zahlreiche Spezialfette des Handels wurden in gleicher Weise analysiert und die Resultate ausgewertet. Zur Kontrolle der Methode haben wir von allen Oelen und Fetten die Jod- und Rhodanzahl bestimmt. Die Zahlen werden mit den theoretisch zu erwartenden Werten verglichen, die sich aus den gaschromatographisch ermittelten Gehalten an ungesättigten Fettsäuren berechnen lassen.

2. Verhalten natürlicher Pflanzenfette und Oele bei der Hydrierung

Da in gewissen Spezialfetten, die die Fettindustrie anbietet, bei der gaschromatographischen Untersuchung Peaks auftreten, die sich auf Grund ihrer Retentionszeit nicht ohne weiteres identifizieren lassen, haben wir Laboratoriumsversuche mit einigen natürlichen pflanzlichen Fetten und Oelen durchgeführt. Die Methylester des betreffenden Oeles wurden zunächst gaschromatographisch getrennt, wobei

Tabelle 1 Fettsäuren-Verteilung

Nr.	Bezeichnung	Anzahl Analysen N	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆
Natürliche, reine Oele und Fette								
1	<i>Kokosfett</i>							
	Original	3	0,7	9,5	6,7	47,3	17,5	8,3
	nach vollständiger Hydrierung	1	0,5	9,0	6,6	47,4	17,2	8,3
2	<i>Kakaobutter</i>							
	Original	3	0	0	0	Spur	0,1	29,0
	nach vollständiger Hydrierung	1	0	0	0	Spur	0,1	28,3
3	<i>Olivenöl</i>							
	Original	3	—	—	0	0	0	10,7
	nach vollständiger Hydrierung	2	—	—	0	0	Spur	11,9
4	<i>Rapsöl</i>							
	Original	3	—	—	—	0,1	0,1	4,8
	nach vollständiger Hydrierung	2	—	—	—	0,1	0,1	4,8
5	<i>Leinöl</i>							
	Original	3	—	—	Spur	0,2	0,1	6,3
	nach vollständiger Hydrierung	1	—	—	Spur	0,2	0,1	6,4
Spezial-Fette								
6	<i>Biscuitraffinat (Kokosfett)</i>							
	Original	3	0,8	10,6	7,1	49,2	17,3	7,2
	nach vollständiger Hydrierung	3	0,8	10,5	6,9	48,5	17,2	7,5
7	<i>Biscuitfett weich</i>							
	Original	2	Spur	2,9	1,9	20,2	6,2	31,5
	nach vollständiger Hydrierung	2	0,1	2,7	1,8	19,7	5,8	31,6
8	<i>Biscuitfett F</i>							
	Original	3	0,4	6,3	4,4	48,0	13,6	7,4
	nach vollständiger Hydrierung	2	0,5	7,2	4,7	48,1	13,4	7,0
9	<i>Hartfett</i>							
	Original	1	—	—	—	0,2	0,1	12,5
	nach vollständiger Hydrierung	3	—	—	—	0,1	0,1	9,7
10	<i>Biscuitfett N</i>							
	Original	1	—	—	0	0,2	0,1	11,5
	nach vollständiger Hydrierung	2	—	—	0	0,2	0,1	10,4
11	<i>Biscuitfett V</i>							
	Original	3	—	0	Spur	0,8	0,3	5,6
	nach vollständiger Hydrierung	5	—	0	Spur	0,3	0,2	4,0
12	<i>Speisefett</i>							
	Original	2	—	—	Spur	0,2	0,1	7,2
	nach vollständiger Hydrierung	3	—	—	Spur	0,2	0,1	7,2
13	<i>Biscuitfett NFO</i>							
	Original	4	—	Spur	0,2	1,3	3,0	24,1
	nach vollständiger Hydrierung	5	—	Spur	0,2	1,2	3,4	25,3
14	<i>Sonnenblumenöl angehärtet</i>							
	Original	2	—	0,1	0,2	2,3	0,8	9,8
	nach vollständiger Hydrierung	2	—	0,1	0,2	1,6	0,5	7,0

vor und nach vollständiger Hydrierung

C _{16:1}	C _{16:2}	C ₁₇	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3} + C _{20:1}	C ₂₀	C _{20:1} in- direkt	C _{20:2}	C ₂₂	C _{22:1}	C ₂₄	X (iso)
0 0	0 0	— —	2,3 10,9	6,5 0	1,6 0	0 0	0 0	— —	— —	— —	— —	— —	0 0
0,2 0	0 0	0,2 0,2	30,9 70,6	35,1 0	3,5 0	0,3 0	0,7 0,7	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
0,6 0	0,1 0	0,1 0,2	2,3 86,8	77,7 0	7,2 0	0,9 0	0,4 0,6	0,2 0	0 0	0 0	— —	— —	0 0
0,2 0	Spur 0	<0,1 <0,1	1,5 45,8	14,5 0	22,6 0	15,5 0	0,6 8,3	7,3 0	0,4 0	0,5 40,0	38,0 Spur	0 0,8	0 0
0,1 0	0 0	0,1 0,1	3,2 92,2	16,5 0	14,6 0	59,2 0	0,1 0,4	0,3 0	0 0	Spur 0,4	0,3 0	— —	0 0
0 0	0 0	0 0	1,7 8,5	4,7 0	1,3 0	0 0	0 0	0 0	0 0	— —	— —	— —	0 0
0,2 0	0 0	0,1 0,2	3,3 37,5	27,6 0	5,6 0	0,4 0	0 0,4	0,4 0	0 0	— —	— —	— —	0 0
0 0	0 0	0 0	2,1 18,7	14,6 0	2,3 0	0 0	0,2 0,3	0 0	— —	— —	— —	— —	0 —
0,1 0	0 0	0,1 0,1	14,4 82,6	61,2 0	1,8 0	1,0 0	1,8 2,6	0,8 0	0 0	3,1 3,5	0,9 0	1,4 1,2	x 0
0,1 0	0 0	Spur 0,1	11,9 81,8	66,4 0	1,0 0	1,1 0	1,7 2,8	1,1 0	0 0	2,7 3,2	0,6 0	1,3 1,3	xx 0
0,3 0	0 0	0 0	3,2 40,1	30,7 0	3,4 0	7,5 0	1,4 8,8	7,4 0	0 0	2,4 45,0	42,7 0	— —	x 0
0,1 0	Spur 0	Spur Spur	4,5 69,4	37,7 0,1	26,8 0,2	3,3 0	1,4 4,8	3,4 0	0 0	3,2 17,6	14,1 0	0,7 0,6	x 0
2,2 0	0,4 0,1	0,9 1,3	17,6 64,6	39,0 0	7,0 0	1,3 0	0,5 1,2	0,7 0	0 0	0,6 0,8	0 0	— —	0 0
0,1 0	0 0	0,1 0,1	10,5 88,2	68,7 0	1,5 0	0,4 0	0,4 0,6	0,2 0	0 0	0,8 1,5	1,2 0	— —	x 0

sich die bekannten Bilder ergaben, wie wir sie kürzlich in unserer 3. Mitteilung veröffentlicht haben (4). Anschließend haben wir eine Probe Oel oder Fett teilweise und eine weitere Probe vollständig hydriert. In den partiell gehärteten Fetten traten zum Teil ganz neue Peaks auf, die sich nicht genau identifizieren ließen, bei vollständiger Hydrierung aber wieder verschwanden und in Stearinsäure übergeführt wurden.

Aus dieser Beobachtung folgt, daß die bei der teilweisen Hydrierung neu entstandenen Peaks ungesättigten Fettsäuren der C₁₈-Reihe zuzuordnen sind. Da es sich aber nicht um die in natürlichen Oelen üblicherweise vorkommenden ungesättigten Fettsäuren wie Oelsäure, Linol- und Linolensäure handelt, muß angenommen werden, daß isomere Formen dieser ungesättigten Fettsäuren vorliegen. Stereoisomere Fettsäuren, wie cis- und trans-Oelsäure, werden auf der gepackten Polyäthylenglycol-succinat-Säule nicht getrennt. Vermutlich liegen strukturisomere Fettsäuren vor, bei denen sich die Doppelbindung an anderer Stelle befindet als bei den natürlichen ungesättigten Fettsäuren. Wir haben diese Säuren mit X₁, X₂, X₃ bezeichnet.

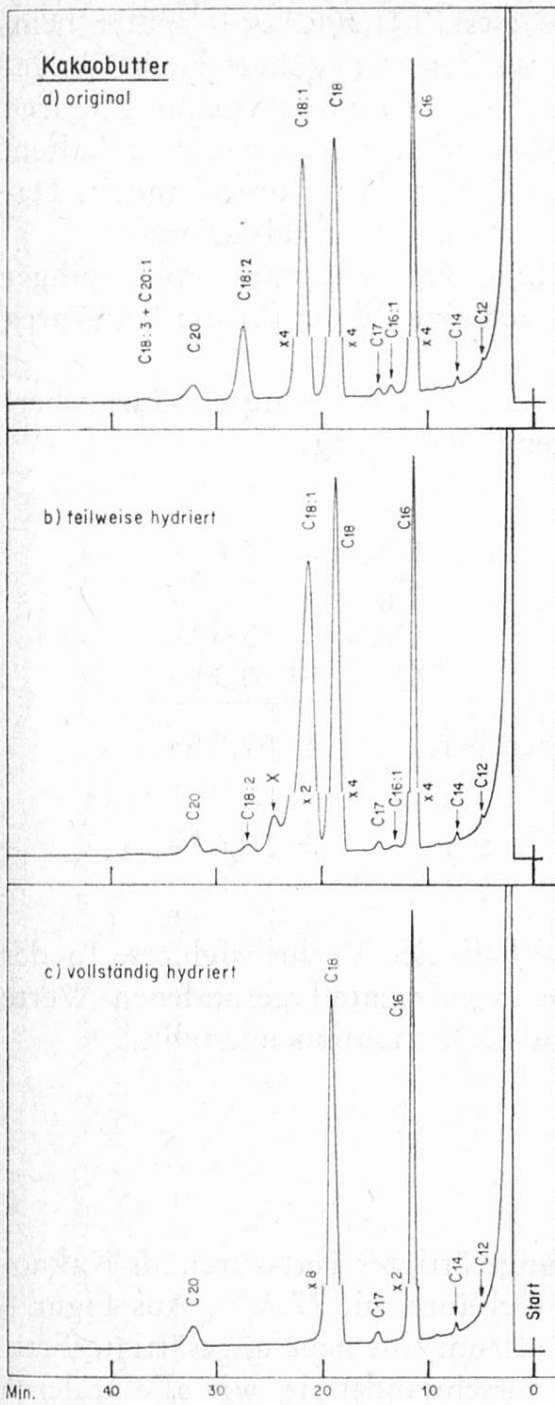
In der Tabelle 1 ist die Fettsäuren-Verteilung für sämtliche von uns untersuchten Oele und Fette zusammengestellt. Bei jedem Produkt wird auch die Fettsäuren-Verteilung nach vollständiger Hydrierung angegeben. Im Tabellenkopf werden nur die 20 am häufigsten auftretenden Fettsäuren aufgeführt. Selten vorkommende Fettsäuren, die in der Tabelle 1 nicht berücksichtigt sind, wurden im Text bei den entsprechenden Fetten erwähnt. In der Kolonne X (iso), welche sich auf die in teilweise gehärteten Oelen und Fetten vorkommenden strukturisomeren ungesättigten Säuren der C₁₈-Reihe bezieht, wird durch x, xx oder xxx angegeben, ob im Gaschromatogramm eine, zwei oder drei derartige Säuren auftraten. Ueber die Mengen dieser Säuren, die gelegentlich bis 3 % betragen kann, wird in der Diskussion der einzelnen Oele und Fette berichtet.

Kokosfett

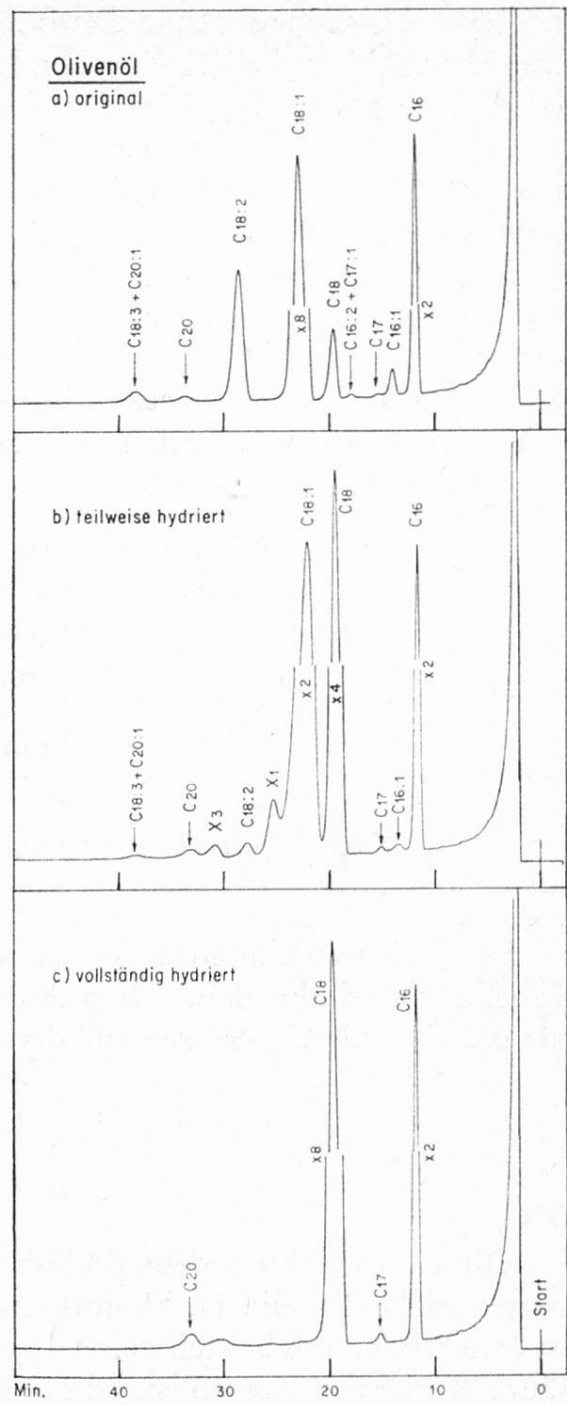
Besonders einfach und übersichtlich liegen die Verhältnisse bei Kokosfett. An ungesättigten Fettsäuren findet man nur Oelsäure (6,5 %) und Linolensäure (1,6 %). Nach dem Hydrieren sind die Peaks dieser beiden ungesättigten Fettsäuren verschwunden, der Gehalt an Stearinsäure ist von 2,3 % auf 10,9 % angestiegen. Auf die Wiedergabe der Gaschromatogramme kann verzichtet werden. Die Fettsäuren-Verteilung vor und nach dem Hydrieren ist in der Tabelle 1 aufgeführt.

Kakaobutter

In der Figur 3 ist oben das Gaschromatogramm der Methylester einer reinen Kakaobutter dargestellt. Es ergibt sich eine für Kakaobutter normale Fettsäuren-Verteilung. Hauptkomponenten sind Palmitinsäure (29 %), Stearinsäure (31 %)



Figur 3. GC der Fettsäuren-Methylester von **Kakaobutter** vor, nach teilweiser und nach vollständiger Hydrierung.



Figur 4. GC der Fettsäuren-Methylester von **Olivenöl** vor, nach teilweiser und nach vollständiger Hydrierung.

und Oelsäure (35 %). Daneben findet man wenig Linolsäure (3,5 %), Arachinsäure (0,7 %) und Spuren von anderen Fettsäuren. In der Figur 3 ist in der Mitte das Gaschromatogramm der teilweise und zu unterst dasjenige der vollständig hydrierten Kakaobutter dargestellt. Man erkennt, wie die Menge der ungesättigten Fettsäuren bei der Hydrierung abnimmt. Nach vollständiger Hydrierung sind keine ungesättigten Fettsäuren mehr nachweisbar. Im teilweise hydrierten Fett

tritt eine neue ungesättigte Fettsäure X auf. Dieses Phänomen soll später beim Rapsöl und beim Leinöl eingehend besprochen werden. Kakaobutter enthält geringe Mengen Fettsäuren mittlerer Kettenlänge. Vor der Hydrierung sind Spuren C_{12} , C_{14} und C_{17} vorhanden. Diese Peaks bleiben im gehärteten Fett erhalten, womit bewiesen ist, daß es sich tatsächlich um gesättigte Fettsäuren handelt. Dagegen verschwindet der Peak der Palmitoleinsäure ($C_{16:1}$) beim Hydrieren.

In der Tabelle 1 ist die Fettsäuren-Verteilung vor und nach vollständiger Hydrierung aufgeführt. Aus diesen Werten läßt sich eine Bilanz für die Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome aufstellen.

Es werden beispielsweise alle ungesättigten C_{18} -Säuren in Stearinsäure übergeführt. Für unsere Kakaobutter ergibt sich folgende Rechnung:

<i>Vor Hydrierung:</i>	Stearinsäure	C_{18}	= 30,9 %
	Oelsäure	$C_{18:1}$	= 35,1 %
	Linolsäure	$C_{18:2}$	= 3,5 %
	Linolensäure	$C_{18:3}$	= 0,3 %
	Summe C_{18} -Säuren ber.		= 69,8 %
<i>Nach Hydrierung:</i>	Stearinsäure, gefunden		= 70,6 %

Die Uebereinstimmung ist gut, sie liegt innerhalb des Versuchsfehlers. In der Tabelle 2 sind die derart berechneten und die experimentell gefundenen Werte für die C_{16} - bis C_{22} -Säuren für diverse Fette und Oele zusammengestellt.

Olivenöl

Olivenöl enthält bedeutend höhere Mengen ungesättigter Fettsäuren als Kakaobutter (siehe Tabelle 1). Hauptkomponente ist Oelsäure mit 77,7 %. Aus Figur 4 ist ersichtlich, daß bei teilweiser Hydrierung wiederum eine neue ungesättigte Fettsäure X auftritt. Bei vollständiger Hydrierung verschwindet sie, wie alle anderen ungesättigten Fettsäuren. Die Bilanz der C_{16} -, C_{18} - und C_{20} -Säuren vor und nach Hydrierung stimmt gut, wie aus den Werten der Tabelle 2 hervorgeht.

Olivenöl zeigt einen Peak für $C_{16:2}$. Wie später gezeigt wird, liegen die Retentionszeiten für $C_{16:2}$ und $C_{17:1}$ sehr nahe beieinander, so daß diese Säuren auf der Lac-4-R-866-Säule nicht getrennt werden. Im Chromatogramm des vollständig hydrierten Olivenöls ist dieser Peak verschwunden. Dafür ist der C_{17} -Peak von 0,06 % auf 0,19 % angestiegen. Damit dürfte bewiesen sein, daß im Olivenöl Spuren einer ungesättigten $C_{17:1}$ -Säure vorkommen. Iverson und Mitarbeiter (5) haben sich eingehend mit der gaschromatographischen Trennung der Fettsäuren des Olivenöls beschäftigt, und durch Anreicherung über die Harnstoff-Addukte einen Gehalt von 0,27 % $C_{17:1}$ bestimmt.

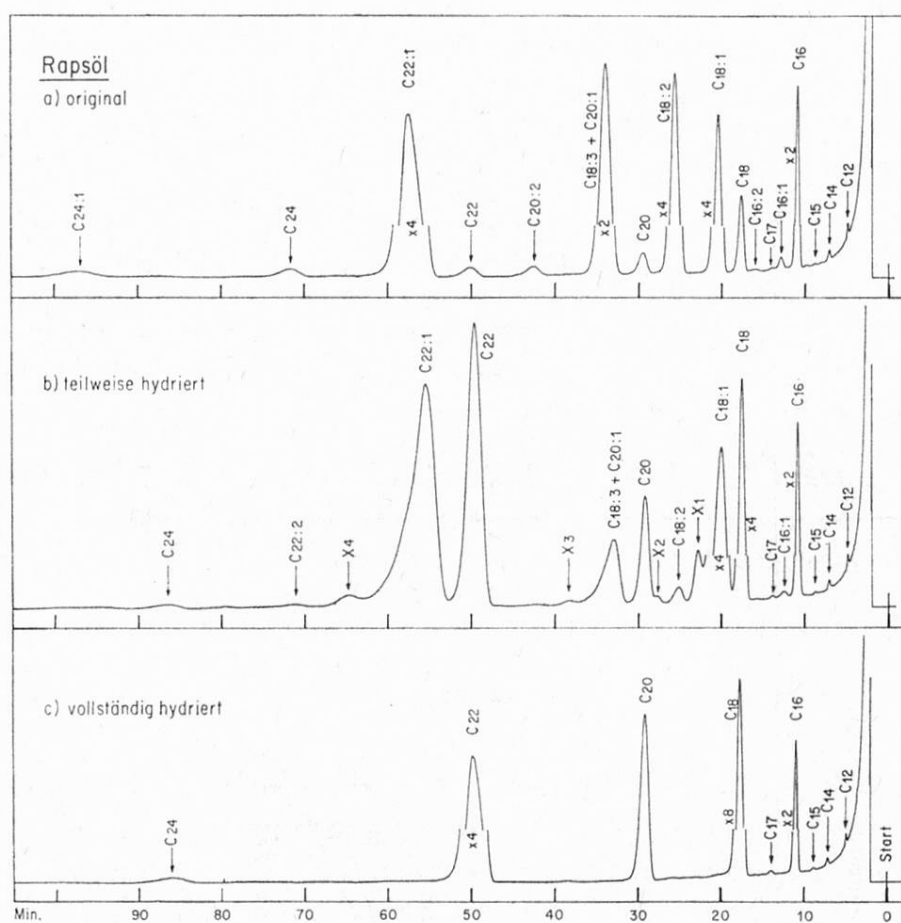
Tabelle 2 Bilanz der Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome vor und nach der Hydrierung

berechnet = Summe der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren vor Hydrierung nach Tabelle 1
 gefunden = Werte nach vollständiger Hydrierung

Nr.	Bezeichnung	C ₁₆		C ₁₈		C ₂₀		C ₂₂		C _{20:1} indirekt ber.
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
<i>Natürliche Oele und Fette</i>										
1	Kokosfett	8,3	8,3	10,4	10,9	0	0	—	—	
2	Kakaobutter	29,2	28,3	69,8	70,6	0	0	—	—	
3	Olivenöl	11,3	11,9	87,9	86,9	0,6	0,6	0	0	0,2
4	Rapsöl	5,0	4,8	46,8	45,8	8,3	8,3	39,1	40,3	7,3
5	Leinöl	6,4	6,4	93,2	92,2	0,4	0,4	—	0,4	0,3
<i>Hydrierte Spezialfette des Handels</i>										
6	Biscuitraffinat (Kokos)	7,2	7,5	7,7	8,5	0	0	0	0	
7	Biscuitfett weich	31,7	31,6	36,5	37,5	0,4	0,4	—	—	0,4
8	Biscuitfett F	7,4	7,0	19,0	18,7	0,2	0,3	—	—	—
9	Hartfett	12,6	9,7	79,1	82,6	0,8	0,8	4,0	3,5	0,8
10	Biscuitfett N	11,5	10,4	80,6	81,8	2,8	2,8	3,3	3,2	1,1
11	Biscuitfett V	5,9	4,0	39,1	40,1	8,8	8,8	45,0	45,1	7,4
12	Speisefett	7,3	7,2	69,6	69,4	4,8	4,8	17,3	17,6	3,4
13	Biscuitfett NFO	26,8	25,3	64,2	64,6	1,2	1,2	0,6	0,8	0,7

Rapsöl

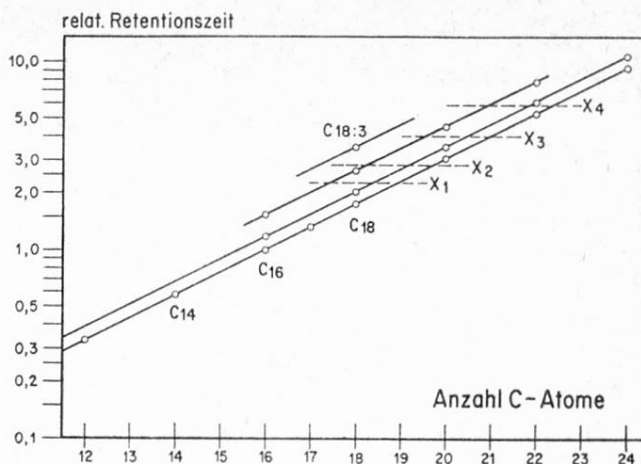
Rapsöl besitzt ein recht vielseitiges Fettsäuren-Spektrum. In Figur 5 zeigt das Chromatogramm a) die Fettsäuren-Verteilung eines natürlichen Rapsöles (Methylester). Man erkennt 17 mehr oder weniger ausgeprägte Peaks. Auf Grund der relativen Retentionszeiten ($C_{16} = 1,00$) läßt sich jeder Peak einer bekannten natürlichen Fettsäure zuordnen. Dies ist in der Tabelle 3 geschehen. In Figur 6 sind die Logarithmen der relativen Retentionszeiten gegen die Anzahl der C-Atome aufgetragen. Man erhält für die gesättigten, die einfach und die zweifach ungesättigten Fettsäuren je eine Gerade.



Figur 5. GC der Fettsäuren-Methylester von Rapsöl vor, nach teilweiser und nach vollständiger Hydrierung.

Einen Teil des obigen Rapsöles haben wir partiell hydriert, indem wir während zwei Stunden Wasserstoff einleiteten (siehe Methodik). Im Chromatogramm der Methylester dieses teilweise hydrierten Rapsöles treten neue Peaks auf, die sich nicht genau identifizieren lassen, und die wir in der Figur 5, Gaschromatogramm b) und in Tabelle 3 mit X_1 , X_2 , X_3 und X_4 bezeichnet haben. Nach vollständiger Hydrierung des Rapsöles sind alle diese Peaks wieder verschwunden (siehe Figur 5, Chromatogramm c). Hieraus folgt, daß es sich bei diesen fraglichen Peaks um ungesättigte Fettsäuren handeln muß. Die Retentionszeit dieser Peaks

Figur 6. Rapsöl. Beziehung zwischen relativer Retentionszeit der Fettsäuren-Methylester und der Anzahl C-Atome.



paßt für keine in normalen Oelen und Fetten vorkommende ungesättigte Fettsäure. In Figur 6 sind sie durch waagrechte Striche markiert. Es kann sich also nicht um normale Oelsäure, Linolsäure oder Linolensäure handeln. Stereoisomere Fettsäuren, wie beispielsweise cis- und trans-Oelsäure werden auf der von uns verwendeten Äthylenglycol-succinat-Säule nicht getrennt. Vermutlich liegen bei den fraglichen Peaks strukturisomere Fettsäuren vor, bei denen sich die Doppelbindung an anderer Stelle befindet als bei den natürlichen ungesättigten Fettsäuren. Dies kann aus folgenden Beobachtungen abgeleitet werden:

Im teilweise hydrierten Rapsöl haben die Gehalte der meisten ungesättigten Fettsäuren infolge der Hydrierung mengenmäßig stark abgenommen. Lediglich die Oelsäure macht eine Ausnahme, wie aus den Resultaten der Tabelle 3 ersichtlich ist. Ihr Anteil ist von 14,5 % im natürlichen Rapsöl auf 18,8 % im teilweise hydrierten Rapsöl angestiegen. Zweifellos ist aus Linolsäure und Linolensäure durch partielle Hydrierung etwas Oelsäure gebildet worden. Bei der partiellen Hydrierung von Linolensäure entstehen theoretisch 3 verschiedene strukturisomere Oelsäuren. Nur eine davon, mit der Doppelbindung zwischen C₉ und C₁₀, ist identisch mit der natürlichen Oelsäure. Die beiden andern dürften den Peaks X₁ und X₂ entsprechen. Nach vollständiger Hydrierung (siehe Figur 5, Chromatogramm c) verschwinden diese Peaks wieder. Die gesamten ungesättigten C₁₈-Säuren auch X₁ und X₂ werden quantitativ in Stearinsäure übergeführt. Etwas rätselhaft ist der Peak der Fettsäure X₃, deren Anteil nur 0,24 % ausmacht. Es ist nicht ganz klar, ob es sich um eine isomere C_{18:3}-Säure oder um eine C_{20:1}-Säure handelt. Im ursprünglichen Rapsöl fehlt diese Säure. Bei vollständiger Hydrierung verschwindet dieser Peak praktisch vollständig. Der Peak X₄ muß als isomere Erucasäure angesehen werden. Im Gegensatz zum natürlichen Rapsöl ist im teilweise hydrierten Rapsöl der Peak der Erucasäure (C_{22:1}) asymmetrisch, was auf die Anwesenheit weiterer Isomere hindeutet, die in diesem Peak versteckt sind.

Aus der Beziehung von Retentionszeit und Peakbreite ergibt sich ein weiterer Beweis für die Anwesenheit isomerer Fettsäuren. Mit zunehmender Reten-

Tabelle 3

Rapsöl: Relative Retentionszeit der Fettsäuremethylester (180 ° C) und Bilanz der Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome

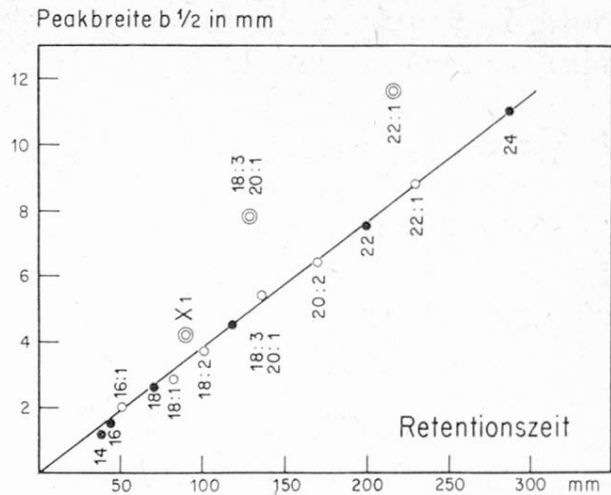
	Vor Hydrierung		Teilweise hydriert		Vollständig hydriert		Theoretisch zu erwartende Gehalte an gesättigten Fettsäuren, ber. aus GC vor Hydrierung
	t _{dr}	%	t _{dr}	%	t _{dr}	%	
C ₁₂	0,34	0,1	0,32	0,1	0,33	0,1	0,1
C ₁₄	0,58	0,1	0,57	0,1	0,58	0,1	0,1
C ₁₅	0,77	Spur	0,76	Spur	0,76	Spur	Spur
C ₁₆	1,00	4,8	1,00	5,7	1,00	4,8	5,0
C _{16:1}	1,21	0,2	1,17	0,1	—	0	0
C _{16:2}	1,54	Spur	1,55	Spur	—	0	0
C ₁₇	1,34	<0,1	1,33	<0,1	1,33	0,1	<0,1
C ₁₈	1,73	1,5	1,74	23,6	1,74	45,8	46,8
C _{18:1}	2,02	14,5	2,00	18,8	—	0	0
X ₁ C _{18:1} (iso)	—	0	2,30	1,7	—	0	0
C _{18:2}	2,61	22,6	2,55	0,5	—	0	0
X ₂ C _{18:2} (iso)	—	0	2,85	0,3	—	0	0
C _{18:3} + C _{20:1}	3,52	15,5	3,42	3,2	—	0	0
C ₂₀	3,03	0,6	3,00	4,6	3,03	8,3	8,3
C _{20:2}	4,47	0,4	—	0	—	0	0
X ₃	—	0	4,20	0,24	4,01	Spur	0
C ₂₂	5,29	0,5	5,24	20,3	5,34	40,0	39,1
C _{22:1}	5,81	38,0	5,87	18,7	6,1	Spur	0
X ₄	—	0	6,9	1,2	—	—	0
C _{22:2}	7,64	0,6	7,64	0,3	—	—	0
C ₂₄	—	0	9,21	0,4	9,35	0,8	0,6
C _{24:1}	10,45	0,6	—	0	—	0	0
		100,1		99,9		100,0	

Retentionszeit werden bei isothermen Gaschromatogrammen die Peaks immer breiter. Trägt man in einem Diagramm die Peakbreite in halber Höhe ($b_{1/2}$) gegen die Retentionszeit auf, so erhält man eine Gerade. Für das natürliche Rapsöl ist dies in Figur 7 geschehen. Lediglich der gemeinsame Peak der Linolen- und Gadoleinsäure ist etwas breiter und fällt aus der Kurve heraus, wie dies für Peaks, die keine einheitliche Substanz enthalten, meistens der Fall ist.

Nach teilweiser Hydrierung des Rapsöles (Figur 5, Chromatogramm b), tritt ein neuer Peak X₁ auf. Dieser Peak, sowie die asymmetrischen Peaks der Linolensäure und der Erucasäure sind viel zu breit. Die entsprechenden Punkte (als Doppelkreise eingezeichnet) liegen in der Figur 7 weit über der Geraden. Hieraus folgt, daß in diesen Peaks noch andere Fettsäuren enthalten sind. Dabei kann

Figur 7. Rapsöl. Beziehung zwischen Peakbreite der Fettsäuren Methylester und der Retentionszeit.

- gesättigte Fettsäuren
- ungesättigte Fettsäuren
- ⊙ ungesättigte Fettsäuren nach teilweiser Hydrierung



es sich nur um strukturisomere ungesättigte Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome handeln. Das vollständig hydrierte Rapsöl liefert im Gaschromatogramm wiederum lauter symmetrische Peaks, deren Peakbreite auf der Geraden liegen.

Wie erwähnt lassen sich auf der Polyäthylenglycol-succinat-Säule die Linolensäure $C_{18:3}$ und die Gadoleinsäure $C_{20:1}$ nicht trennen, sie bilden einen gemeinsamen Peak. Aus den Chromatogrammen vor und nach vollständiger Hydrierung lassen sich diese Säuren einzeln berechnen. Durch Hydrierung werden alle ungesättigten Fettsäuren in gesättigte Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome übergeführt. Aus $C_{20:1}$ und $C_{20:2}$ entsteht C_{20} . Der Gehalt an Gadoleinsäure $C_{20:1}$ ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\begin{aligned}
 C_{20:1} &= C_{20} \text{ nach Hydr.} - C_{20} \text{ vor Hydr.} - C_{20:2} \text{ vor Hydr.} \\
 &= 8,3 \% - 0,6 \% - 0,4 \% \\
 &= 7,3 \% \text{ Gadoleinsäure}
 \end{aligned}$$

Wenn $C_{20:1}$ bekannt ist, läßt sich auch $C_{18:3}$ berechnen

$$\begin{aligned}
 C_{18:3} &= (C_{18:3} + C_{20:1}) - C_{20:1} \\
 &= 15,5 \% - 7,3 \% \\
 &= 8,2 \% \text{ Linolensäure}
 \end{aligned}$$

Rapsöl ist eines der wenigen Speiseöle, das beträchtliche Mengen Gadoleinsäure enthält. Wir fanden in obigem Rapsöl 7,3 % Gadoleinsäure. Piorr (3) hat durch eine gaschromatographische Trennung an einer speziellen Säule in einem Rapsöl 12,9 % Gadoleinsäure $C_{20:1}$ und 9,1 % Linolensäure $C_{18:3}$ gefunden.

Aus der Summe der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome haben wir aus dem GC vor Hydrierung berechnet, welche Mengen an gesättigten Fettsäuren im vollständig hydrierten Fett zu erwarten sind. Dabei muß berücksichtigt werden, daß Rapsöl beträchtliche Mengen Gadolein-

säure C_{20:1} enthält, die in unserem Gaschromatogramm einen gemeinsamen Peak mit der Linolensäure bildet.

Die Rechnung gestaltet sich wie folgt:

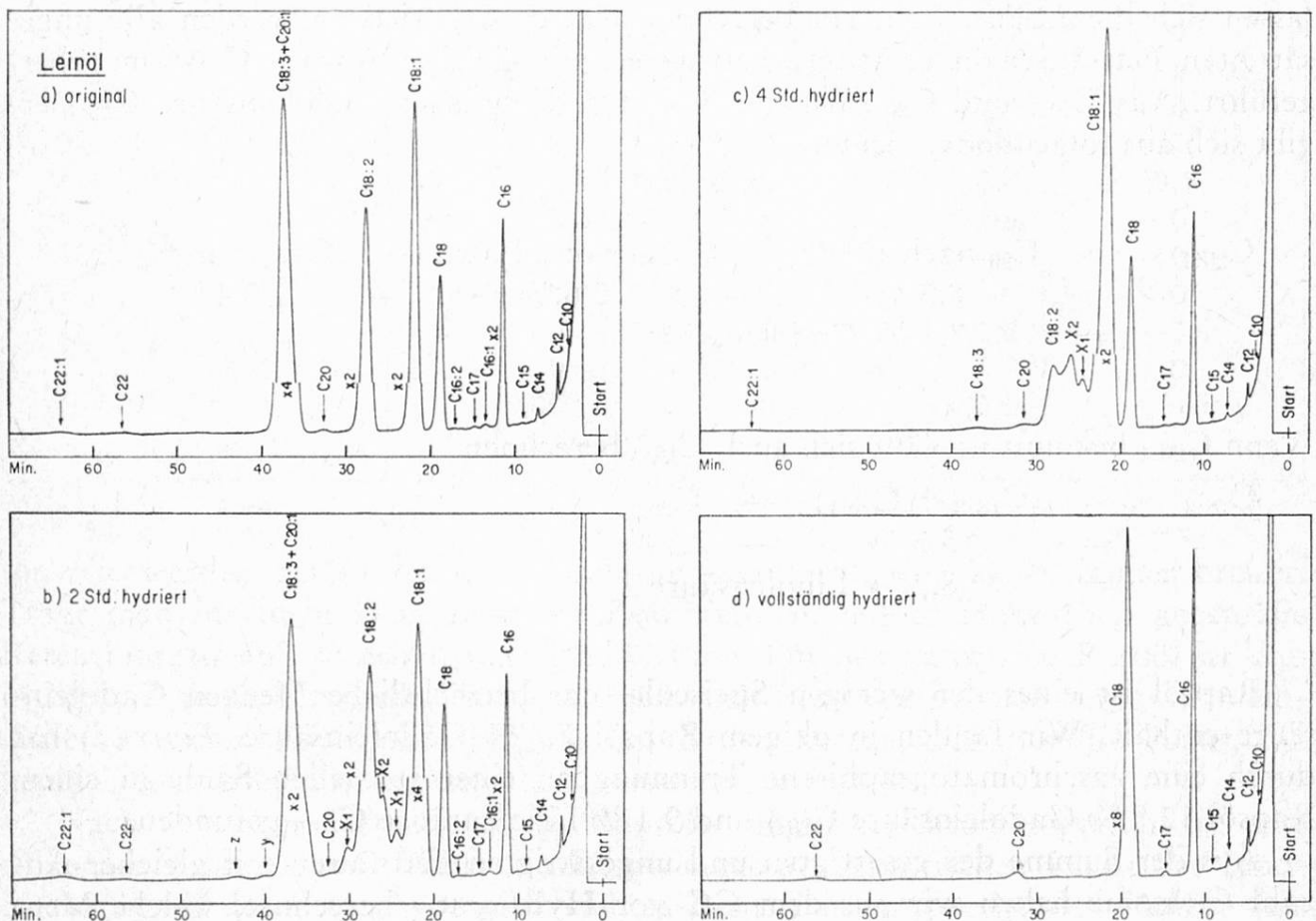
Vor Hydrierung:

$\begin{aligned} C_{18} &= 1,5\% \\ C_{18:1} &= 14,5\% \\ C_{18:2} &= 22,6\% \\ C_{18:3} &= 8,2\% \\ \hline \Sigma C_{18} &= 46,8\% \end{aligned}$	$\begin{aligned} C_{20} &= 0,6\% \\ C_{20:1} &= 7,3\% \\ C_{20:2} &= 0,4\% \\ \hline \Sigma C_{20} &= 8,3\% \end{aligned}$
--	--

Nach Hydrierung gefunden:

$C_{18} = 45,8\%$	$C_{20} = 8,3\%$
-------------------	------------------

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, stimmen bei Rapsöl die nach Hydrierung gefundenen Werte durchwegs gut mit den berechneten überein.



Figur 8. Leinöl. GC der Fettsäuren-Methylester vor, nach teilweiser und nach vollständiger Hydrierung.

Leinöl

Analoge Versuche haben wir an Leinöl, einem stark ungesättigten Oel durchgeführt. Im Chromatogramm des nicht hydrierten Leinöls (Figur 8a) lassen sich auf Grund der relativen Retentionszeiten alle Peaks eindeutig identifizieren. Hauptkomponenten sind Linolensäure (59,0 %) Linolsäure (14,5 %) und Oelsäure (16,3 %). Daneben sind noch mehr als 10 Fettsäuren in Spuren oder in Mengen von wenigen Prozenten vorhanden. Nach vollständiger Hydrierung liegen nur noch gesättigte Fettsäuren vor, die sich ebenfalls alle identifizieren lassen (Figur 8d).

In den teilweise hydrierten Leinölproben (b und c) treten neue Peaks auf, die keiner in Speiseölen normalerweise vorkommenden Fettsäure entsprechen. In der Tabelle 4 sind die relativen Retentionszeiten und die gefundenen Mengen der

Tabelle 4
Relative Retentionszeiten und Fettsäuren-Verteilung von Leinöl
vor und nach Hydrierung (isotherm 175 ° C)

Fettsäure	Relat. Retentionszeit $C_{16}=1,00$	Vor Hydrierung %	2 Stunden hydriert %	4 Stunden hydriert %	Vollständig hydriert %
C_{10}	0,185	Spur	Spur	Spur	0,1
C_{12}	0,313	0,2	0,2	0,3	0,2
C_{14}	0,567	0,1	0,1	0,1	0,1
C_{15}	0,76	Spur	Spur	Spur	Spur
C_{16}	1,00	6,3—	6,9—	8,5	6,3
$C_{16:1}$	1,22	0,1	0,1	0,1	0
C_{17}	1,35	Spur	Spur	Spur	0,1
$C_{16:2}$	1,60	Spur	Spur	0	0
C_{18}	1,78	3,2	4,9	11,3	92,6
$C_{18:1}$	2,11	16,3	33,6	61,5	0
X_1	2,39	0	1,8	4,3	0
X_2	2,55	0	3,2	6,7	0
$C_{18:2}$	2,74	14,5	17,7	6,2	0
X_3	2,99	0	1,4	0	0
C_{20}	3,22	0,1	0,3	0,6	0,4
$C_{18:3} + C_{20:1}$	3,72	59,0	28,8	0,3	0
Peak y	4,03	0	0,3	—	0
Peak z	4,37	0	0,3	—	0
C_{22}	5,76	Spur	Spur	Spur	0,2
$C_{22:1}$	6,60	0,3	0,4	0,1	0
		100,0		100,0	100,0

einzelnen Fettsäuren angegeben. Nach 2 Stunden Hydrierung hat der Linolensäure-Gehalt bereits stark abgenommen. Dafür sind die Werte für Oelsäure und Linolsäure beträchtlich angestiegen. Durch partielle Hydrierung wurden aus Linolensäure Oelsäure und Linolsäure gebildet. Im Chromatogramm b treten zwischen $C_{18:1}$ und $C_{18:2}$ drei neue Peaks auf, die wir als X_1 , X_2 und X_3 bezeichnet haben. Die relativen Retentionszeiten dieser Peaks passen im halblogarithmischen Diagramm für keine der bekannten Fettsäuren. Nach dem Linolensäure-Peak erkennt man noch 2 schwache Peaks y und z, bei denen es sich um je 0,3 % isomere $C_{18:3}$ -Säuren handeln könnte. Nach 4stündigem Hydrieren ist die Linolensäure fast vollständig verschwunden. Auch der Peak der Säure X_3 ist nicht mehr erkennbar. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei X_3 um eine isomere Linolsäure. Die beiden Peaks X_1 und X_2 sind vermutlich strukturisomere Oelsäuren. Bei vollständiger Hydrierung verschwinden diese Peaks, da die entsprechenden ungesättigten Fettsäuren zu Stearinsäure hydriert werden.

3. Spezialfette des Handels

Wir haben eine Anzahl verschiedener Spezialfette des Handels in der eben beschriebenen Weise vor und nach Hydrierung gaschromatographisch untersucht. Man könnte nun für jedes dieser Fette eine Bilanz aufstellen, wie dies für das Rapsöl in der Tabelle 3 geschehen ist. Wir haben die Resultate in der Tabelle 1 in etwas einfacherer Form wiedergegeben. Für jedes Öl oder Fett geben wir die Fettsäuren-Verteilung vor und nach vollständiger Hydrierung an. In einer weiteren Tabelle 2 sind die nach vollständiger Hydrierung theoretisch zu erwartenden und die experimentell gefundenen Gehalte für C_{16} , C_{18} , C_{20} und C_{22} -Säuren zusammengestellt. In der Regel stimmen die theoretisch berechneten Werte gut mit den experimentell gefundenen überein.

In den Gaschromatogrammen der Spezialfette des Handels treten oft mehrere Peaks auf, die sich keiner bekannten Fettsäure zuordnen lassen. Da sie bei vollständiger Hydrierung verschwinden, handelt es sich zweifellos um isomere ungesättigte Fettsäuren, die durch partielle Hydrierung entstanden sind. Sie erwiesen sich zum Teil als identisch mit den isomeren ungesättigten Fettsäuren, die wir in Laborversuchen bei teilweiser Hydrierung von Raps- und Leinöl erhielten.

Biscuitraffinat (Kokosfett)

Auf Grund der Fettsäuren-Verteilung liegt bei diesem Muster (Tabelle 1, Nr. 6) ein reines Kokosfett vor. Die Zusammensetzung ist praktisch die gleiche wie beim Kokosfett Nr. 1. Die Laurinsäure überwiegt mit 49,2 % mengenmäßig alle anderen Fettsäuren. An ungesättigten Fettsäuren kommen nur Oelsäure mit 4,7 % und Linolsäure mit 1,3 % vor. Nach vollständigem Hydrieren sind die Peaks dieser beiden Säuren verschwunden.

Biscuitfett weich

Diese Fettmischung (Tabelle 1, Nr. 7) enthält 20 % Laurinsäure, die für Kokos- und Palmkernfett charakteristisch ist und 31,6 % Palmitinsäure, die in großen Mengen nur in Palmöl vorkommt. Das Fett dürfte aus ca. $\frac{1}{3}$ Palmkernfett und $\frac{2}{3}$ Palmöl bestehen. Für dieses Verhältnis würden auch der im Fettgemisch gefundene Oelsäure-Gehalt von 27,6 %, sowie der Linolsäure-Gehalt von 5,6 % einigermaßen stimmen.

Nach vollständiger Hydrierung sind die Peaks der ungesättigten Fettsäuren verschwunden. Die Bilanz der gesättigten und ungesättigten C_{16} - und C_{18} -Säuren vor und nach Hydrierung stimmt gut. (Siehe Tabelle 2).

Biscuitfett F, auf Basis von Palmkernfett

Auf Grund der Fettsäuren-Verteilung besteht Biscuitfett F (Tabelle 1, Nr. 8) aus Palmkernfett, evtl. etwas Kokosfett. Der Laurinsäure-Gehalt C_{12} entspricht mit 48,0 % ziemlich genau demjenigen des Palmkernfettes (46—53 %). Auch der Oelsäure-Gehalt (14,6 %) stimmt gut für Palmkernfett.

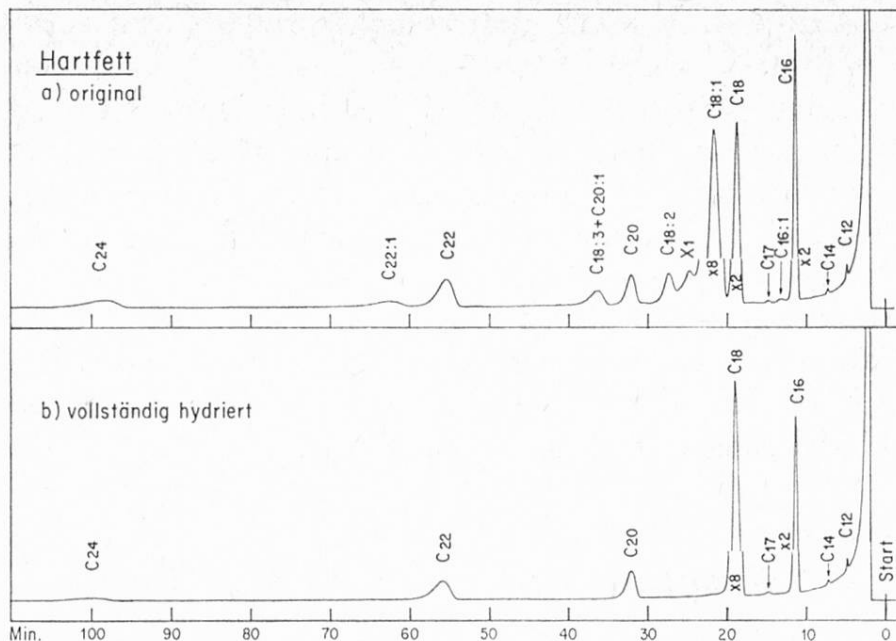
Im Gaschromatogramm dieses Fettes findet man von C_6 bis C_{20} alle geradzahigen gesättigten Fettsäuren. Auch Oelsäure und Linolsäure lassen sich deutlich identifizieren. Nach vollständiger Hydrierung waren die Peaks der beiden genannten ungesättigten Fettsäuren verschwunden. Einige Peaks im Gaschromatogramm dieses Fettes bereiteten zunächst Schwierigkeiten, da sie keiner der normalerweise in Oelen und Fetten vorkommenden Fettsäure zugeordnet werden konnten. Es zeigte sich, daß sich in einzelnen Peaks zwei Säuren überlagerten, wie beispielsweise $C_{10:2}$ und C_{11} . Da beim Hydrieren dieser Peak zum größten Teil verschwindet, darf geschlossen werden, daß das Fett $C_{10:2}$ enthielt. Daneben ist vermutlich auch eine Spur C_{11} vorhanden. Im hydrierten Fett hat der Gehalt an C_{10} um 0,3 % zugenommen, was obige Vermutung, daß $C_{10:2}$ vorhanden war, bestätigt.

Auf Grund der relativen Retentionszeit und der Chromatogramme vor und nach vollständiger Hydrierung ließen sich folgende Fettsäuren identifizieren, die zum Teil nur in Spuren vorkommen: $C_{10:2}$, C_{11} , $C_{12:2}$, C_{13} , $C_{14:1}$, $C_{14:2}$, C_{17} , $C_{17:1}$.

Isomere Oel- und Linolsäuren, wie sie in partiell hydrierten Oelen vorkommen, waren nicht nachweisbar.

Hartfett für Biscuitfabrikation

In diesem Fett sind von C_{12} bis C_{24} alle geradzahigen gesättigten Fettsäuren in kleineren oder größeren Mengen vorhanden (siehe Figur 9). Der Anteil an Fettsäuren mittlerer Kettenlänge C_{12} und C_{14} ist jedoch minim (0,1 bis 0,2 %), das Fett enthält somit keine nennenswerten Mengen Kokos- und Palmkernfett. Recht be-



Figur 9. Hartfett. GC der Fettsäuren-Methylester vor und nach vollständiger Hydrierung.

trächtlich sind die Anteile an Stearinsäure 14,4 % und Oelsäure 61,2 %. Dieses Hartfett dürfte durch partielle Härtung eines Oeles der Oelsäure-Linolsäuregruppe gewonnen worden sein. (Vergleiche Tabelle 1, Nr. 9).

Zwischen dem Oelsäure- und Linolsäure-Peak erkennt man im Chromatogramm einen unbekanntes Peak X_1 (siehe Figur 9, Chromatogramm a). Bei dieser Säure, deren Anteil 1,5 % beträgt, handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine strukturisomere Oelsäure, wie sie für gehärtete Fette typisch ist. Bei der Hydrierung verschwindet sie, wie die anderen ungesättigten Säuren, vollständig. Sie wird in Stearinsäure übergeführt. (Siehe Figur 9, Chromatogramm b).

Der gemeinsame Peak von Linolensäure $C_{18:3}$ und Gadoleinsäure $C_{20:1}$ macht 1 % aus. Nach dem Hydrieren ist der Arachinsäure-Peak C_{20} von 1,8 auf 2,6 % angestiegen. Die Differenz von 0,8 % entspricht der bei der Hydrierung aus Gadoleinsäure $C_{20:1}$ entstandenen Arachinsäure. Im ursprünglichen Fett waren somit 0,8 % Gadoleinsäure und 0,2 % Linolensäure $C_{18:3}$ vorhanden.

0,9 % Erucasäure und 3,1 % Behensäure deuten auf einen geringen Gehalt an Rapsöl hin (ca. 8 %).

Biscuitfett N

Dieses Fett ist hinsichtlich seiner Fettsäuren-Verteilung ganz ähnlich zusammengesetzt wie das Hartfett Nr. 9. Es dürfte ebenfalls durch partielle Hydrierung aus einem Oel der Oelsäure-Linolsäure-Gruppe gewonnen worden sein. Es enthält keine nennenswerten Mengen Kokos- oder Palmkernfett, jedoch ca. 5 % Rapsöl. Im Gaschromatogramm, das ein ähnliches Bild zeigt wie das Hartfett in Figur 9, erkennt man zwischen dem Peak der Oelsäure und demjenigen der Linolsäure

zwei, allerdings nicht scharf voneinander getrennte Peaks X_1 mit 0,3 % und X_2 mit 1,0 %. Die Retentionszeiten dieser beiden Peaks passen in keine der homologen Reihen. Bei vollständiger Hydrierung des Fettes verschwinden diese Peaks. Es handelt sich auch hier zweifellos um strukturisomere ungesättigte Säuren der C_{18} -Reihe, wie sie für gehärtete Fette typisch sind.

Im Gaschromatogramm vor der vollständigen Hydrierung macht der gemeinsame Peak der Linol- und Gadoleinsäure ($C_{18:3}$ und $C_{20:1}$) 1,1 % aus. Nach dem Hydrieren ist der Arachinsäure-Peak C_{20} von 1,7 % auf 2,8 % angestiegen (vgl. Tabelle 1, Nr. 10). Die Differenz beträgt 1,1 %, sie entspricht der bei der Hydrierung aus $C_{20:1}$ entstandenen Arachinsäure C_{20} . Im entsprechenden Peak des Fettes vor dem Hydrieren war somit nur Gadoleinsäure $C_{20:1}$ und keine Linolensäure $C_{18:3}$ enthalten.

Dies ist verständlich, da bei der partiellen Hydrierung von Oelen die Linolensäure in der Regel zuerst verschwindet.

Die Bilanz der C_{18} -Säuren stimmt befriedigend. Addiert man die Gehalte aller C_{18} -Säuren inklusive diejenigen der Peaks X_1 , X_2 (isomere ungesättigte Säuren) so ergibt sich folgende Rechnung:

<i>Vor Hydrierung:</i>	C_{18}	=	11,9 %
	$C_{18:1}$	=	66,4 %
	X_1	=	0,3 %
	X_2	=	1,0 %
	$C_{18:2}$	=	1,0 %
	$C_{18:3}$	=	0,0 %
	Summe der C_{18} -Säuren	=	80,6 %

Nach vollständiger Hydrierung: Stearinsäure C_{18} gefunden = 81,8 %

Die Summe aller C_{18} -Säuren vor der Hydrierung stimmt gut mit dem Stearinsäure-Gehalt im vollständig hydrierten Fett überein.

Biscuitfett V

Dieses Fett ist bestimmt für die Herstellung von Biscuits, die mit Schokolade überzogen werden.

Auf Grund des hohen Gehaltes an Erucasäure von 42,7 % besteht dieses Fett vorwiegend aus einem chemisch veränderten Rapsöl. (Vergleiche Tabelle 1, Nr. 11). Die Gehalte an Linolsäure und Linolensäure sind viel niedriger als im natürlichen Rapsöl. Dafür liegt im Biscuitfett V der Oelsäure-Gehalt mit 30,7 % relativ hoch. Unbehandeltes Rapsöl enthält nur ca. 16 % Oelsäure. Hieraus darf geschlossen werden, daß Biscuitfett V ein partiell hydriertes Rapsöl darstellt.

Ein beträchtlicher Teil der in diesem Fett vorhandenen Oelsäure ist zweifellos bei der partiellen Hydrierung aus Linol- Linolensäure entstanden. Rapsöl enthält

16—27 % Linolsäure und ca. 8 % Linolensäure. Im Biscuitfett findet man nur noch 3,4 % Linolsäure und Spuren von Linolensäure. Die partielle Härtung des Rapsöles erfolgte hauptsächlich deshalb, um aus einem flüssigen Oel ein bei Zimmertemperatur festes Fett zu erhalten. Dies ist zur Hauptsache auf eine Umlagerung der ungesättigten Fettsäuren in trans-Fettsäuren zurückzuführen.

Das in Figur 10 dargestellte Gaschromatogramm zeigt ein ziemlich kompliziertes Bild, wie dies für partiell hydrierte Fette und Oele typisch ist. Unmittelbar nach dem Linolsäure-Peak ($C_{18:2}$) befindet sich ein schlecht abgetrennter Peak X, vermutlich einer strukturisomeren $C_{18:2}$ -Säure, die bei der partiellen Hydrierung aus Linolensäure entstanden ist.

Die Bilanz für die C_{18} -Säuren vor und nach dem Hydrieren stimmt, wenn man die 1,7 % der Säure X (vermutlich $C_{18:2}$ iso) berücksichtigt, und die Gadoleinsäure $C_{20:1}$ vom Peak der Linolensäure subtrahiert. Nach der Hydrierung ist der gemeinsame Peak von Linolen- Gadoleinsäure ($C_{18:3} + C_{20:1}$) vollständig verschwunden. Während der Hydrierung ist der Gehalt an Arachinsäure C_{20} von 1,4 % auf 8,8 % angestiegen. Die Differenz von 7,4 % entspricht der aus Gadoleinsäure $C_{20:1}$ entstandenen Menge Arachinsäure. Im ungehärteten Fett waren somit nur 0,1 % $C_{18:3}$ und 7,4 % $C_{20:1}$ enthalten. Die Linolensäure $C_{18:3}$ ist bei der partiellen Hydrierung fast vollständig verschwunden. Die theoretisch zu erwartende Menge Stearinsäure C_{18} nach der Hydrierung berechnet sich wie folgt:

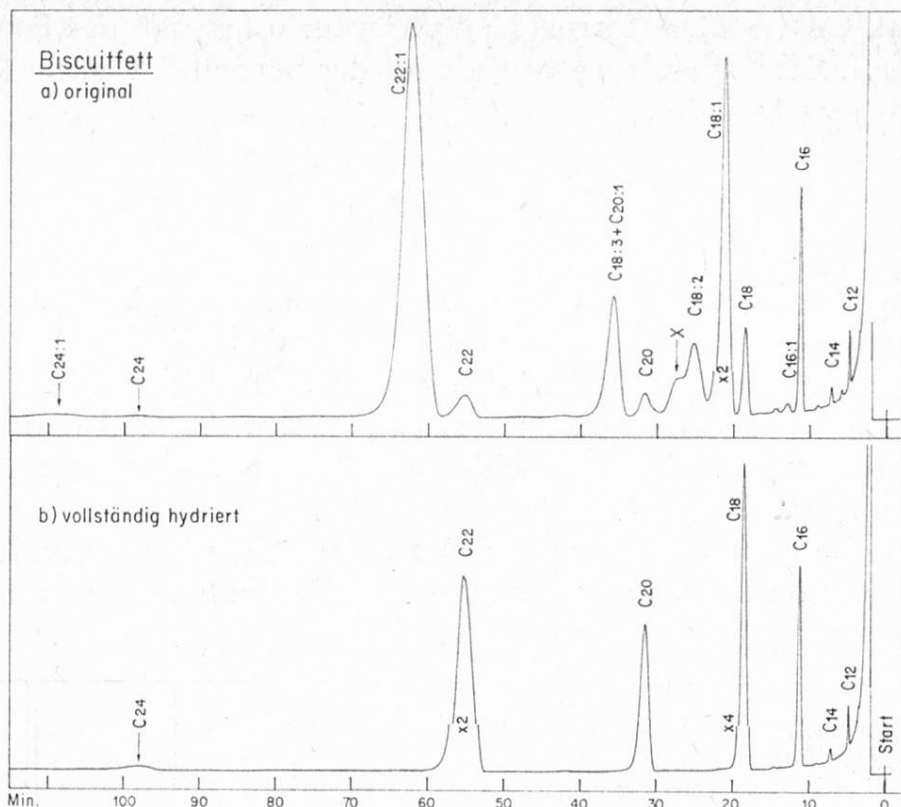
<i>Vor Hydrierung:</i>	C_{18}	=	3,2 %
	$C_{18:1}$	=	30,7 %
	$C_{18:2}$	=	3,4 %
	$C_{18:2}$ iso	=	1,7 %
	$C_{18:3}$	=	0,1 %
	Summe der C_{18} -Säuren	=	39,1 %
<i>Nach Hydrierung:</i>	Stearinsäure gefunden	=	40,1 %

Der theoretisch berechnete Wert stimmt innerhalb der Versuchsfehlergrenze mit dem experimentell bestimmten Wert überein. Nach der Hydrierung fanden wir für Stearinsäure die folgenden Gehalte:

$$39,4 \%, \quad 39,4 \%, \quad 41,6 \%, \quad \text{Mittel} = 40,1 \%$$

Das Fett enthält 42,7 % Erucasäure $C_{22:1}$. Beim vollständigen Hydrieren verschwindet die Erucasäure, sie wird quantitativ in Behensäure C_{22} übergeführt. Auch diese Bilanz stimmt gut.

Behensäure vor Hydrierung	=	2,4 %
Behensäure entstanden aus Erucasäure $C_{22:1}$	=	42,7 %
Summe C_{22}	=	45,1 %
Im hydrierten Fett gefunden C_{22} (Mittel aus 5 Analysen)	=	45,0 ± 1,1 %



Figur 10. **Biscuitfett V.** GC der Fettsäuren-Methylester vor und nach vollständiger Hydrierung.

Speisefett

Dieses weiche salbenartige Speisefett, dessen Chromatogramm in Figur 1 wiedergegeben ist, enthält vorwiegend Fettsäuren der C_{18} -Reihe. Der Gehalt an ungesättigten Säuren ist recht hoch. Ihre Anteile betragen: Oelsäure 38 %, Linolsäure 26,5 %, Linolensäure (+ $C_{20:1}$) 3,2 %. Da ein festes Fett vorliegt, darf geschlossen werden, daß es sich um teilweise hydrierte, vorwiegend isomerisierte Oele handelt, bei denen die Oelsäure zu einem großen Teil als Isoölsäure (trans-Form) vorliegt. Ein Fettsäure-Peak X mit 0,6 % zwischen $C_{18:1}$ und $C_{18:2}$ deutet auf eine strukturisomere Oelsäure hin, die nur in teilweise hydrierten Oelen oder Fetten vorkommt. Das Fett enthält außerdem ca. 14 % Erucasäure, was auf einen Rapsöl-Gehalt von rund 30 % hindeutet.

Bei vollständiger Hydrierung wird die Erucasäure quantitativ in Behensäure C_{20} übergeführt. Auch die anderen ungesättigten Fettsäuren sind nach dem Hydrieren praktisch verschwunden. Die Peaks der Oelsäure und Linolsäure sind eben noch schwach angedeutet, was von Spuren noch nicht hydrierter Säuren herrührt (0,1 bzw. 0,2 %).

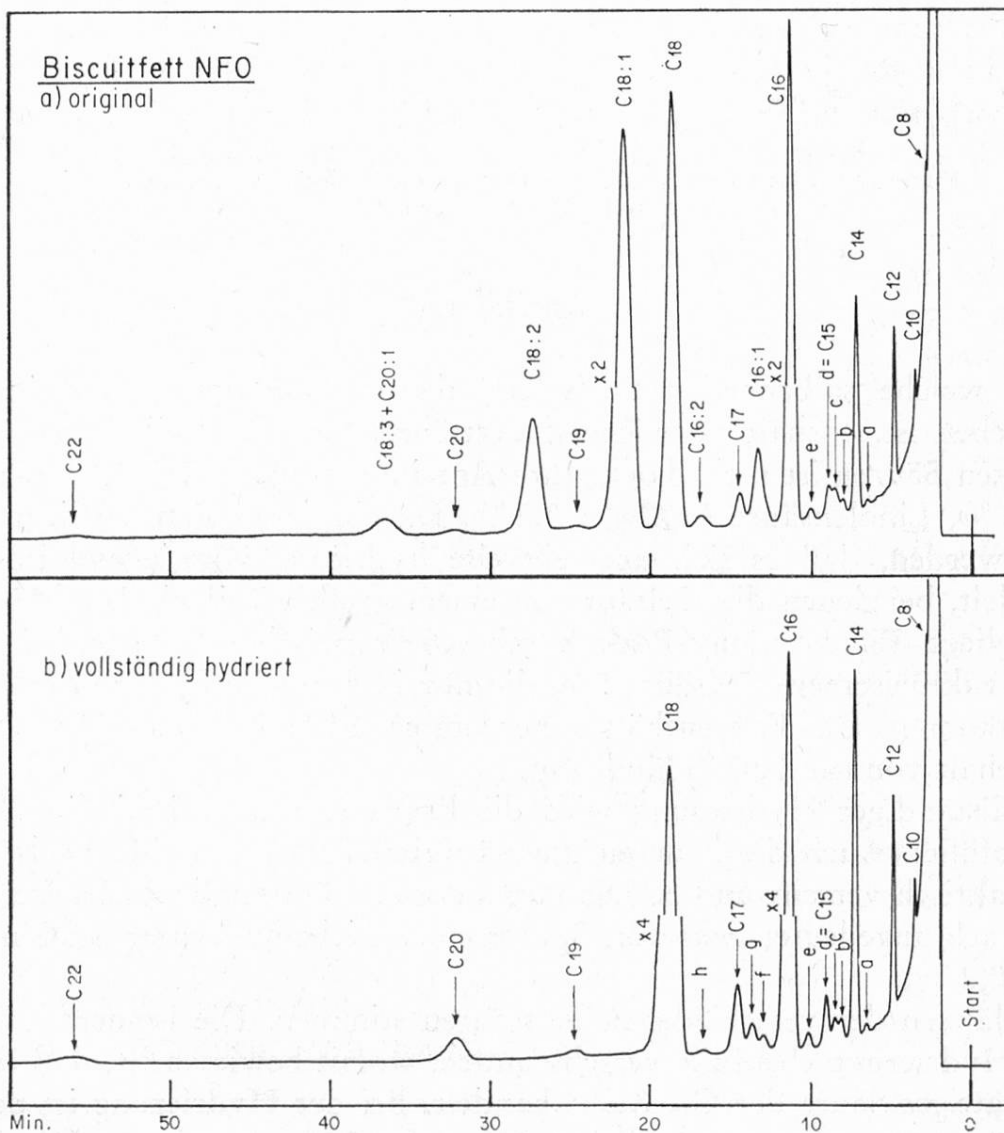
Die Bilanzen der verschiedenen Fettsäuren stimmen. Die isomere Oelsäure ist nach der Hydrierung ebenfalls verschwunden, womit bewiesen ist, daß es sich um eine ungesättigte Säure der C_{18} -Reihe handelt. Bei der Hydrierung ist der Gehalt an Behensäure C_{20} von ursprünglich 1,4 % auf 4,8 % angestiegen. Die Differenz von 3,4 % entspricht der im Speisefett enthaltenen Gadoleinsäure $C_{20:1}$. Der ge-

meinsame Peak $C_{18:3} + C_{20:1}$ betrug 3,3 %. Daraus folgt, daß das Fett keine Linolensäure enthielt. Dies ist einleuchtend, da bei der partiellen Hydrierung die Linolensäure zuerst verschwindet.

Biscuitfett NFO

Bei diesem Fett handelt es sich um eine preislich sehr günstige Fettmischung. Sie besteht vorwiegend aus Glyceriden der C_{16} und der C_{18} -Reihe, wie aus dem Gaschromatogramm in Figur 11 und den Zahlen in Tabelle 1, Nr. 13 hervorgeht. Der relativ hohe Gehalt an Palmitinsäure (24 %) deutet auf die Anwesenheit beträchtlicher Mengen (ca. 50 %) Palmöl hin. Daneben sind noch andere, vermutlich partiell hydrierte Oele vorhanden.

In der Tabelle 5 sind die relativen Retentionszeiten der verschiedenen Peaks sowie der Prozentgehalt der entsprechenden Verbindung vor und nach dem



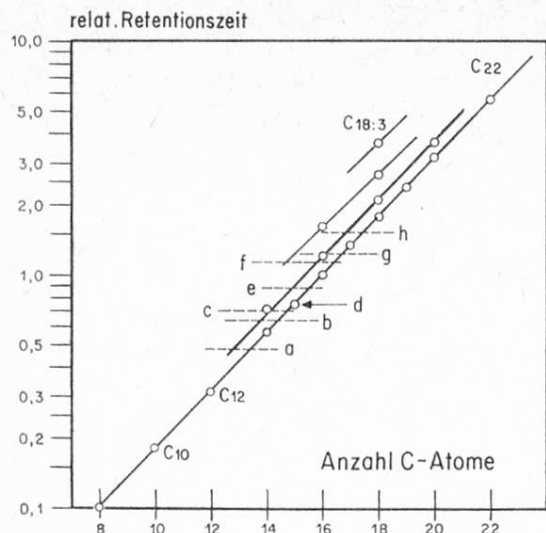
Figur 11. Biscuitfett NFO. GC der Fettsäuren-Methylester vor und nach vollständiger Hydrierung.

Tabelle 5
Biscuitfett NFO
Fettsäuren-Verteilung und relative Retentionszeiten vor und nach Hydrierung
(isotherm 175 ° C)

Peak	Vor Hydrierung		Nach Hydrierung	
	%	Relat. Retentionszeit $C_{16}=1,00$	%	Relat. Retentionszeit $C_{16}=1,00$
C_8	Spur	0,10	Spur	0,10
C_{10}	0,2	0,180	0,2	0,183
C_{12}	1,3	0,317	1,2	0,319
a	0,07	0,490	0,07	0,497
C_{14}	3,2	0,568	3,4	0,575
b	0,23	0,654	0,21	0,660
c $C_{14:1}$	0,46	0,712	0,27	0,705
d C_{15}	0,6	0,748	0,6	0,758
e	0,24	0,873	0,22	0,887
C_{16}	24,1	1,00	25,3	1,00
f	—	—	0,23	1,165
$C_{16:1}$	2,2	1,218	0	—
g	—	—	0,5	1,24
C_{17}	0,9	1,335	1,3	1,334
h	—	—	0,1	1,55
$C_{16:2}$	0,4	1,62	0	—
C_{18}	17,6	1,78	64,1	1,77
$C_{18:1}$	39,0	2,10	0	—
C_{19}	0,3	2,41	0,3	2,39
$C_{18:2}$	7,0	2,70	0	—
C_{20}	0,5	3,22	1,2	3,17
$C_{18:3}$ } + $C_{20:1}$ }	1,3	3,68	0	—
C_{22}	0,6	5,73	0,8	5,68
	100,0		100,00	

Hydrieren zusammengestellt. Auf Grund der relativen Retentionszeiten der Methylester ($C_{16} = 1,00$) ergibt sich im halblogarithmischen Diagramm der Figur 12, daß alle gesättigten geradzahigen Fettsäuren von C_8 bis C_{22} vorhanden sind. An ungeradzahigen Fettsäuren wurden gefunden: C_{15} , C_{17} , C_{19} .

Im Gaschromatogramm fanden wir eine Anzahl Peaks, deren relative Retentionszeiten sich nicht mit Sicherheit einer bekannten Fettsäure zuordnen ließen. Wir haben diese Peaks mit kleinen Buchstaben a, b, c, usw. bezeichnet. Im Diagramm der Figur 12 ist die relative Retentionszeit dieser Peaks jeweils durch eine waagrechte Linie markiert. Falls der Peak einer Fettsäure zuzuordnen ist, muß sich diese Linie senkrecht über der entsprechenden Fettsäure mit einer der schräg



Figur 12. **Biscuitfett NFO.** Beziehung zwischen relativer Retentionszeit der Fettsäuren-Methylester und der Anzahl C-Atome.

verlaufenden Geraden schneiden. Durch vollständige Hydrierung des Fettes läßt sich abklären, ob es sich bei den fraglichen Peaks um ungesättigte Verbindungen handelt.

Peak d konnte eindeutig als C₁₅ identifiziert werden. Die Menge vor und nach Hydrierung blieb mit 0,6 % konstant. Für Peak c würde die relative Retentionszeit annähernd für C_{14:1} passen. Durch die Hydrierung hat die Menge von 0,46 % auf 0,27 % abgenommen. Es scheint, daß tatsächlich etwas C_{14:1} vorhanden war. Die Peaks a, b und e passen für keine der bekannten, in Oelen und Fetten natürlich vorkommenden Fettsäuren. Da die Peaks nach dem Hydrieren bestehen bleiben, liegen sicher gesättigte Verbindungen vor. Ob es sich um verzweigte Fettsäuren, Oxysäuren oder um ganz andere Stoffe handelt, wurde nicht abgeklärt.

Nach dem vollständigen Hydrieren traten zwischen der Palmitin- und der Stearinsäure 3 neue Peaks (f, g, h) auf. Auch diese Peaks lassen sich keiner Fettsäure zuordnen. Die Mengen dieser unbekannt Stoffe betragen 0,1 bis 0,5 %. Da diese Peaks in keinem natürlichen Oel- oder Fett vorkommen, muß geschlossen werden, daß das NFO-Fett artfremde Verunreinigungen enthält.

Die Bilanz der gesättigten Fettsäuren nach der Hydrierung stimmt recht gut. Beispielsweise entspricht die Summe aller C₁₈-Säuren vor der Hydrierung (64,2 %) ziemlich genau dem Stearinsäure-Gehalt nach der Hydrierung (64,1 %). (Siehe Tabelle 2.)

Sonnenblumenöl, angehärtet

Dieses teilweise hydrierte Sonnenblumenöl ist ein Spezialprodukt, das zur Herstellung weicher geschmeidiger Speisefettnmischungen verwendet wird. Wie aus der Tabelle 1, Nr. 14, ersichtlich, ist Oelsäure mit 68,7 % die Hauptkomponente. Daneben findet man 9,8 % Palmitinsäure, 10,5 % Stearinsäure, 1,5 % Linolsäure und geringe Mengen anderer Fettsäuren. Bei der Hydrierung des Sonnenblumenöles ist der Gehalt an Linolsäure, der ursprünglich 60—65 % betrug, bis auf einen Rest von 1,5 % verschwunden. Aus der Linolsäure ist vorwiegend Oelsäure (+ Isoölsäure) und etwas Stearinsäure entstanden. Charakteristisch für ein teilweise hydriertes Oel ist wiederum eine ungesättigte Fettsäure X, deren Peak

(3,0 %), nicht ganz sauber abgetrennt, zwischen dem Peak der Oelsäure und dem der Linolsäure erscheint. Es dürfte sich um eine strukturisomere Oelsäure handeln, die bei der Hydrierung aus Linolsäure entstanden ist. Nach vollständiger Hydrierung verschwinden der Peak X, sowie sämtliche Peaks der anderen ungesättigten Fettsäuren.

Ein Gehalt von ca. 2 % Laurinsäure, deutet auf eine geringe Menge Kokos- oder Palmkernfett hin, 1,2 % Erucasäure lassen auf eine Verunreinigung mit Rapsöl schließen.

4. Kontrolle von Jodzahl und Rhodanzahl durch GC-Analyse

Früher hat man zur Berechnung der Oelsäure- und Linolsäuregehalte von Fetten und Oelen die Jodzahl und die Rhodanzahl benützt. Die Methoden waren etwas problematisch, da man meistens nicht wußte, ob neben Oelsäure, Linolsäure und evtl. Linolensäure noch andere ungesättigte Fettsäuren vorhanden waren, die ebenfalls einen Beitrag an die Jodzahl und Rhodanzahl lieferten.

Aus der gaschromatographisch ermittelten Fettsäuren-Verteilung lassen sich für jedes Oel oder Fett die theoretisch zu erwartenden Jod- und Rhodanzahlen berechnen. Eine Gegenüberstellung dieser Werte mit den experimentell ermittelten Kennzahlen gibt eine weitere Kontrolle, ob die gaschromatographischen Werte richtig sind. Zur Berechnung der theoretisch zu erwartenden Jod- und Rhodanzahlen dienten die in der Tabelle 6 aufgeführten, der Literatur entnommenen Kennzahlen für die reinen Fettsäuren. Für die höheren ungesättigten Fettsäuren (ab C₂₀) haben wir keine Zahlen gefunden. Wir haben deshalb die theoretischen Jod- und Rhodanzahlen selber berechnet.

Für jedes Fett berechneten wir aus der Fettsäuren-Verteilung zunächst den Anteil an Jodzahl und Rhodanzahl der einzelnen Fettsäuren. Die Summe entsprach dann der Jodzahl oder Rhodanzahl, die man im reinen Fettsäurengemisch

Tabelle 6 Jodzahl und Rhodanzahl reiner Fettsäuren

Fettsäure	JZ	RhZ
C _{14:1}	112	112
C _{16:1}	100	100
C _{16:2}	200	100
C _{18:1}	90	89,3
C _{18:2}	181	96,7
C _{18:3}	274	167
C _{20:1}	82	82
C _{22:1}	75	75
C _{22:2}	150	82
C _{24:1}	69,3	69,3

Tabelle 7 Jodzahl und Rhodanzahl einiger Fette und Oele

a) berechnet aus Fettsäuren-Verteilung

b) experimentell bestimmt

Nr.	Bezeichnung	Jodzahl				Rhodanzahl		
		theoret. ber.	gefunden nach Wijs			theoret. ber.	gefunden nach Kaufmann	
<i>Natürliche Oele und Fette</i>								
1	Kokosfett	8,3	9,7	9,6	9,8	6,9	8,1	8,1
2	Kakaobutter	37,1	38,9	39,0	40,2	33,7	35,7	35,9
3	Olivenöl	81,5	82,8	83,3		74,5	75,8	76,2
4	Rapsöl	107,4	107,4	108,1		80,2	82,0	82,3
5	Leinöl	192,8	188,9	188,5		121,1	117,2	117,5
<i>Hydrierte Spezialfette des Handels</i>								
6	Biscuitraffinat (Kokos)	6,3	9,9	9,6	9,7	5,2	7,9	8,2
7	Biscuitfett weich	34,6	41,5	41,3	41,0	29,1	35,2	34,8
8	Biscuitfett F	17,2	21,5	21,7	21,9	16,4	18,9	18,9
9	Hartfett	58,6	65,0	65,2		56,5	63,3	63,7
10	Biscuitfett N	60,1	64,4	64,6		58,1	63,2	64,0
11	Biscuitfett V	68,7	76,4	75,4		65,8	75,4	76,2
12	Speisefett	91,1	91,8	91,7		69,4	72,8	73,0
13	Biscuitfett NFO	51,1	53,4	53,7		41,2	46,4	46,6

zu erwarten hätte. Bei Fetten und Oelen, die Linolsäure enthalten, muß noch berücksichtigt werden, daß in unseren Chromatogrammen die Linolensäure und die Gadoleinsäure nicht getrennt werden, sondern einen gemeinsamen Peak bilden. ($C_{18:3} + C_{20:1}$). Durch katalytische Hydrierung des Fett- oder Oelgemisches läßt sich der Gehalt an Gadoleinsäure und aus der Differenz auch der Linolensäure-Gehalt berechnen. In den Tabellen 1 und 2 ist jeweils der Gehalt an $C_{20:1}$ angegeben.

Da die aus Triglyceriden bestehenden Oele und Fette im Mittel nur 95 % Fettsäuren enthalten, wurde die errechnete Kennzahl des Fettsäuren-Gemisches mit 0,95 multipliziert. Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, stimmt die aus der Fettsäuren-Verteilung berechnete Jodzahl bei natürlichen Fetten und Oelen in der Regel befriedigend mit der nach Methode *Wijs* experimentell gefundenen Jodzahl überein. Die letztere liegt bei Kokosfett, Kakaobutter und Olivenöl um 1—2 Einheiten höher. Der Grund ist möglicherweise darin zu suchen, daß auch die im Unverseifbaren enthaltenen Sterine und Kohlenwasserstoffe eine gewisse Menge Halogen binden. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Rhodanzahl. Auch hier liegt der experimentell ermittelte Wert in der Regel etwas höher als die aus

der Fettsäuren-Verteilung theoretisch berechnete Rhodanzahl. Eine Ausnahme macht das Leinöl. Die experimentell gefundenen Jod- und Rhodanzahlen liegen um einige Einheiten niedriger als die aus der Fettsäuren-Verteilung theoretisch berechneten. Vermutlich ist bei diesem stark ungesättigten Öl die Reaktion der Halogenaddition nicht ganz quantitativ erfolgt.

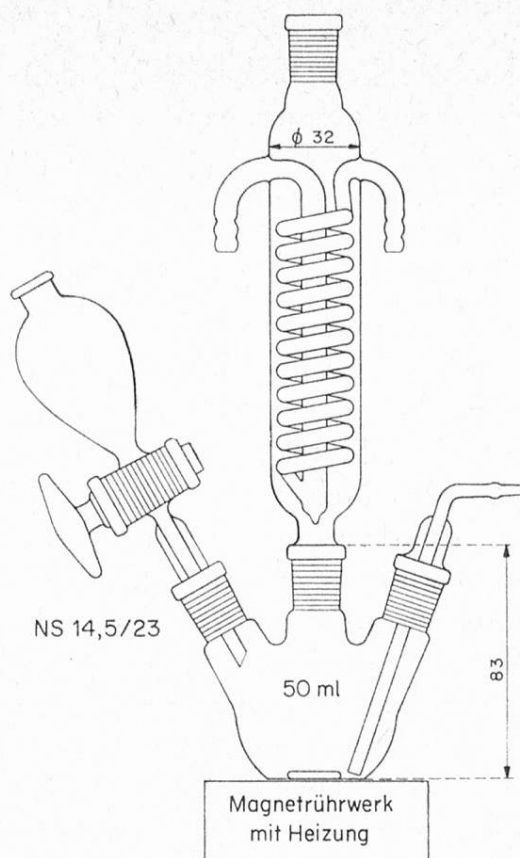
In den verschiedenen Spezialfetten des Handels stimmen die aus der Fettsäuren-Verteilung theoretisch berechneten Jod- und Rhodanzahlen weniger gut mit den experimentell gefundenen überein. Die letzteren sind fast ausnahmslos etwas zu hoch. Da es sich bei all diesen Fetten um chemisch behandelte, meistens partiell hydrierte Produkte handelt, besteht durchaus die Möglichkeit, daß sich zwischen Fett und Halogen-Reagens Nebenreaktionen abspielen. So könnten beispielsweise Spuren des bei der Hydrierung verwendeten Katalysators Substitutionsreaktionen mit Halogen beschleunigen. In teilweise hydrierten Ölen und Fetten findet man im Gaschromatogramm meistens eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren, die wir mit X_1 , X_2 usw. bezeichnet haben. Hier handelt es sich wahrscheinlich um strukturisomere Öl- oder Linolsäuren, die bei der Hydrierung entstehen. Möglicherweise stören auch diese ungesättigten Fettsäuren bei der Bestimmung der Jodzahl und Rhodanzahl. Unsere Versuche beweisen, daß man bei technisch behandelten, teilweise hydrierten Fetten und Ölen über die Jodzahl- und Rhodanzahl-Bestimmung nur unzuverlässige Werte für die verschiedenen ungesättigten Fettsäuren erwarten darf. Zur Kontrolle haben wir im Biscuitfett V, nachdem es vollständig hydriert worden war, die Jodzahl nach *Wijs* bestimmt. Wir fanden $JZ = 0,6$ statt theoretisch 0. Die Übereinstimmung ist recht gut, eine nennenswerte Substitution oder andere Nebenreaktionen haben nicht stattgefunden.

5. Arbeitsvorschriften

a) Hydrierung

Die *Apparatur* besteht aus einem 50 ml-Reaktionsgefäß mit 3 Normalschliffen für Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter. (Siehe Figur 13). Die ganze Apparatur wird auf ein heizbares Magnetrührwerk montiert. Im Kölbchen befindet sich ein Rührstäbchen in Glas eingeschmolzen. Als Katalysator verwendeten wir in Anlehnung an *K. Müller* (6) den Palladium-Katalysator auf Bariumsulfat, den wir unmittelbar vor Gebrauch in Eisessig mit Wasserstoff aktivierten (7).

Für den *Hydrierungsversuch* werden 0,2 g Palladium-Bariumsulfat (10 % Pd) Hydrierkatalysator (E. Merck) in das Hydrierkölbchen gegeben und mit 10 ml Lösungsmittelgemisch bestehend aus 5 ml Eisessig z. A. und 5 ml iso-Propanol übergossen. Aus einer Wasserstoffbombe mit Reduzierventil wird ein schwacher Wasserstoffstrom eingeleitet. Anschließend werden das Magnetrührwerk und die Heizung in Betrieb gesetzt. Der Katalysator wird nun nach kurzer Zeit aktiviert, wobei er sich schwarz verfärbt. Es wird aufgeheizt bis die Lösung siedet und während einer halben Stunde unter Rückfluß weiter Wasserstoff eingeleitet. In einem



Figur 13. Hydrierapparatur.

kleinen Becherglas werden 5 g Fett oder Oel in 10 ml iso-Propanol verrührt und je nach Produkt mit soviel Petrolbenzin (z. A. Siedebereich $40\text{--}60^\circ\text{C}$) versetzt bis bei Zimmertemperatur eine klare Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird nach der halbstündigen Aktivierung des Katalysators durch den Tropftrichter in das Hydrierkölbchen gegeben. Je nach der Zusammensetzung des zu hydrierenden Produktes und der Aktivität des Katalysators wird während 4—8 Stunden unter Rückfluß und ständigem Rühren mittels Magnetrüher Wasserstoff eingeleitet. Nach der vollständigen Hydrierung wird der Inhalt des Hydrierkölbchens in einen Rundkolben umgegossen und das Lösungsmittel sorgfältig in einem Rotationsverdampfer unter Erwärmen mittels Wasserbad entfernt. Das lösungsmittelfreie Oel-Katalysatorgemisch wird bei 100°C im Wärmeschrank durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert und auf diese Weise der Katalysator vom Oel abgetrennt. Das klar erscheinende hydrierte Produkt sollte nochmals am Rotationsverdampfer im kochenden Wasserbad stark evakuiert werden, um einen eventuell vorhandenen Rest von Lösungsmittel zu entfernen. Der Eisessig muß restlos entfernt werden, sonst wird die nachfolgende Umesterung mit Natriummethylat empfindlich gestört.

b) Herstellung der Methylester

Die Methylester wurden durch Umesterung der Glyceride mit Natriummethylat gewonnen, wie früher (4) beschrieben. 0,5 g Oel werden mit 3,5 ml Methanol, 1 ml Benzol und 0,5 ml 1%iger Natriummethylat-Lösung während 1 Stunde am

Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird zur Entfernung der Natrium-Ionen ca. 1 g Ionenaustauscher Dowex (H-Form) zugegeben und das verschlossene Kölbchen während ca. 1 Minute geschüttelt.

Die klare, überstehende, neutral reagierende Lösung der Methylester wird in den Gaschromatographen eingespritzt.

c) Gaschromatographische Trennung

Zu unseren Versuchen wurde mit folgenden Geräten unter nachstehenden Bedingungen gearbeitet:

Gaschromatograph:	Modell 1200 der Firma Varian Aerograph.
Schreiber:	Hitachi Modell QPD 53, 1 mV, Papiervorschub 240 mm/h.
Trennsäule:	4,5 m lang, 3,2 mm Durchmesser ($15' \times 1/8''$) aus rostfreiem Stahl.
Säulenfüllung:	10% Lac-4-R-886 (Polyaethylenglycol-succinat, EGS, der Fa. Aerograph AG, Basel; Temp. max. 200 °C) auf Chromosorb W, 100/120 mesh, säuregewaschen und mit Dimethyldichlorsilan behandelt.
Detektor:	Wasserstoff-Flammenionisationsdetektor.
Gasströmungen:	N ₂ als Trägergas am Säulenausgang gemessen = 25 ml/min. H ₂ für Detektor = 30 ml/min. Luft für Detektor = 430 ml/min.
Temperaturen:	Injektor mit Glaseinsatz 290 °C. Detektorofen 290 °C Säulenofen: normalerweise 175 °C isotherm; für Estergemische mit mehr als 20 C-Atome 180 °C isotherm.
Einspritzmenge:	0,5 bis maximum 1 µl entspricht max. 100 µg Ester-Gemisch.
Empfindlichkeiten:	10×8 bis 10×64 entspricht 8 bis 64×10 ⁻¹⁰ Amp.
Auswertung der Gaschromatogramme:	Handauswertung, Methode Höhe×Retentionszeit, wie früher beschrieben (1).

Zusammenfassung

1. Zur gaschromatographischen Untersuchung kompliziert zusammengesetzter Fette, wie gehärteter oder sonstwie chemisch behandelter Fettgemische wird empfohlen, ein Gaschromatogramm der Methylester des Original-Fettes und ein Gaschromatogramm der Methylester nach vollständiger Hydrierung des Fettes aufzunehmen.
Bei vollständiger Hydrierung werden alle ungesättigten Fettsäuren in gesättigte Fettsäuren mit gleicher Anzahl C-Atome übergeführt.
2. Ungesättigte Fettsäuren lassen sich auf Grund der relativen Retentionszeit vor und nach Hydrierung identifizieren und quantitativ bestimmen.

3. Die Methode gestattet auch die Trennung und Berechnung von Linolensäure $C_{18:3}$ und Gadoleinsäure $C_{20:1}$, welche auf der Polyäthylenglycol-succinat-Säule einen gemeinsamen Peak bilden.
4. Gehärtete Fette und Oele des Handels zeigen im Gaschromatogramm gewisse Peaks von ungesättigten Fettsäuren, deren Retentionszeiten in keine homologe Reihe passen. Laborversuche an Olivenöl, Leinöl und Rapsöl ergaben, daß bei teilweiser Hydrierung neue ungesättigte Fettsäuren entstehen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um strukturisomere Oelsäuren und Linolsäuren, die bei teilweiser Hydrierung aus Linolensäure entstehen.
5. Die Fettsäuren-Verteilung einiger pflanzlicher Oele und Fette, sowie von 9 Fetten der Industrie (vor und nach Hydrierung) werden mitgeteilt.
6. An zahlreichen Oelen und Fetten wurden Jodzahl und Rhodanzahl bestimmt und die Werte mit den aus der Fettsäuren-Verteilung theoretisch berechneten Kennzahlen verglichen.

Résumé

1. On recommande d'examiner les matières grasses complexes par chromatographie en phase gazeuse de leurs esters méthyliques, avant et après hydrogénation complète. On peut ainsi identifier et doser quantitativement les acides gras insaturés. On peut également séparer l'acide linoléique de l'acide gadolinique et en calculer les teneurs (ces deux acides donnent un pic commun sur colonne imprégnée de succinate de polyéthylèneglycol).
2. Les graisses durcies et les huiles du commerce donnent des pics d'acides gras insaturés dont les durées de rétention ne correspondent à aucune série homologue. Des essais de laboratoire, effectués sur des huiles d'olive, de lin et de colza, ont montré qu'il se forme de nouveaux acides gras insaturés, par hydrogénation partielle. Il s'agit probablement d'isomères des acides oléique et linoléique, provenant de l'acide linoléique.
3. On communique la séparation des acides gras de quelques huiles et graisses végétales ainsi que celle de 9 graisses industrielles (avant et après hydrogénation).
4. L'indice d'iode et l'indice de cyanogène de nombreuses huiles et graisses ont été déterminés et les valeurs obtenues ont été comparées avec celles calculées (valeurs théoriques) sur la base de la séparation des acides gras.

Summary

1. In the analysis by gas chromatography of complicated fat mixtures, hydrogenated or otherwise chemically treated, it is suggested to run gas chromatograms, first of the methyl esters of the original sample, then of the methyl esters after complete hydrogenation.
2. Unsaturated fatty acids may be identified and determined by their relative retention times before and after hydrogenation.
3. The method permits separation and determination of linolenic ($C_{18:3}$) and gadoleic ($C_{20:1}$) acids, which are eluted together from the EGS-column.
4. Partly hydrogenated commercial fats and oils show certain peaks whose retention times will not fit into any homologous series. Experiments on olive, lin-seed and rapeseed oils showed that new unsaturated fatty acids occur upon partial hydrogenation. These are probably isomeric oleic and linoleic acids coming from acid.
5. The fatty acid distributions of some vegetable oils and fats and of 9 processed fats (before and after hydrogenation) are presented.

6. Iodine and thiocyanogen values of numerous fats and oils were determined; the values are compared with theoretical values calculated from the fatty acid distributions.

Literatur

1. *Hadorn H. und Zürcher K.*: Apparatives und quantitative Auswertung der Gaschromatogramme. *Diese Mitt.* **58**, 209 (1967).
2. *Hadorn H. und Zürcher K.*: Methode zur Herstellung der Fettsäure-Ester. *Diese Mitt.* **58**, 236 (1967).
3. *Pierr W.*: Private Mitteilung von W. Pierr, chem. Untersuchungsamt Speyer. Siehe auch *Pierr W. und Toth L.*: Gaschromatogr. und dünnschichtchromatogr. Untersuchung zur Beurteilung der Reinheit von Pflanzen-Oelen und -Fetten. Vortrag anlässlich der 26. Arbeitstagung des Arbeitskreises Südwestdeutschland der Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie in der Gesellschaft deutscher Chemiker am 28. April 1967 in Weinheim. Neugefaßtes und erweitertes Manuskript abgeschlossen am 2. August 1967.
4. *Hadorn H. und Zürcher K.*: Die Fettsäuren-Verteilung pflanzlicher Oele und Fette. *Diese Mitt.* **58**, 351 (1967).
5. *Iverson J. L., Eisener J. und Firestone D.*: *J. assoc. off. agric. chem.* **48**, 1191 (1965).
6. *Müller K.*: *Z. anal. Chem.* **181**, 140 (1961).
7. *Kaiser R.*: *Quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen. Methoden der analytischen Chemie* Bd. 4, S. 28, Frankfurt a. M. Akademische Verlagsgesellschaft (1966).

Identification des amines contenues dans les teintures pour cheveux

Par *J. Vogel, Mme R. Floriani, Ch. Berner*

L'identification des arylamines qui entrent dans la composition des teintures pour cheveux par oxydation n'est pratiquement réalisable que par des méthodes chromatographiques. Le nombre de plus en plus grand des amines qui sont utilisées maintenant par l'industrie des cosmétiques ne permet la plupart du temps pas d'assurer leur identification certaine au cours d'une seule opération.

Le but de notre travail a été de sélectionner et de mettre au point les techniques permettant par recoupement d'arriver rapidement à une identification de chaque constituant actif présent.

Nous avons fait appel, d'une part à la chromatographie sur couche mince, d'autre part, à l'électrophorèse à haute tension; ces deux procédés ayant vis à vis de la chromatographie sur papier l'avantage d'une rapidité d'exécution beaucoup plus grande.

Parmi les amines les plus couramment utilisées dans la pratique, nous avons examiné les dérivés de l'ortho, de la méta et de la paraphénylènediamine, ceux de l'ortho, du meta et du para aminophénol ainsi que ceux de la diphénylamine et de la pyridine (1). (Voir tableau récapitulatif général).