

**Chemistry.** — *Der Einfluss der Härtung auf die natürlichen Nebenbestandteile der Öle.* Von J. A. VAN DIJK, R. T. A. MEES und H. I. WATERMAN. (Communicated by Prof. J. BÖESEKEN.)

(Communicated at the meeting of October 31, 1931.)

Wir glauben, dass bei den in der Technik üblichen Härtungsverfahren, auch wenn es sich um die Bereitung von Speiseölen handelt, unter derartigen Umständen gearbeitet wird, dass verschiedene Bestandteile der Öle in mehr oder weniger erheblichem Grade destruiert werden.

Es betrifft hier Öle, die nach der Härtung als Speisefett dienen müssen wie z.B. gehärtete Fette, die in der Margarine Verwertung finden.

Wir sind nicht die ersten, die dieses Problem in Angriff genommen haben. Verschiedene Untersucher behaupten, dass es ihnen gelungen sei, die Härtung und die derselben vorangehende Vorbehandlung der Rohstoffe derart auszuführen, dass für die Ernährung wichtige Bestandteile, wie Vitamine erhalten bleiben.

So berichtet S. S. ZILVA<sup>1)</sup>, dass in der Technik Härtungen unter Ausschluss von Sauerstoff ausgeführt wurden, sowohl durch die Benutzung entlufteter Öle als durch Verwendung sauerstofffreien Wasserstoffs. Derartig gehärteter Lebertran soll dann seinen Gehalt an Vitamin A behalten haben.

Ebenfalls findet man in anderen, im genannten Artikel erwähnten Veröffentlichungen angegeben, dass auch die antirachitischen Eigenschaften bei der Härtung erhalten bleiben können.

In anderen Veröffentlichungen werden die von ZILVA erzielten Resultate bezweifelt und wird die Ursache der Vitaminzerstörung bei der Härtung der Anwesenheit infolge spontaner Oxydation gebildeter Umwandlungsprodukte in dem zu hydrierenden Öl zugeschrieben<sup>2)</sup>.

In der betreffenden Patentschrift wird angegeben, dass Entfernung der durch spontane Oxydation gebildeten Umwandlungsprodukte aus dem Lebertran vor der Hydrierung mit sauerstofffreiem Wasserstoff und einem gebräuchlichen Hydrierungskatalysator zur Erzeugung eines hydrierten Produktes führte, das Vitamin A enthielt.

Das hydrierte, in dieser Weise nach zweistündigem Härten bei 155° C. aus Lebertran erhaltene Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 25° C., besass keinerlei Trangeschmack und wurde mittels der von CARR und PRICE<sup>3)</sup> beschriebenen Farbreaktion auf Vitamin A untersucht.

<sup>1)</sup> The biochemical Journal XVIII, 881 (1924).

<sup>2)</sup> Niederl. Patent 20216.

<sup>3)</sup> Biochem. Journ. 20, 497 (1926).

H. E. DUBIN und C. FUNK<sup>1)</sup>, die die Härtung mittels der kolloidalen Metalle der Platingruppe ausführten und bei 55° C. während 36 Stunden arbeiteten, beschreiben Versuche mit Lebertran, bei denen sie ein bei 55° schmelzendes geruchloses Produkt erzielten, das seine antirachitische Wirkung behalten hatte.

Dieses Verfahren kommt wegen einiger Schwierigkeiten weniger für praktische Anwendung in Betracht.

Schliesslich sei noch auf ein englisches Patent von Lever Brothers Ltd.<sup>2)</sup> hingewiesen, die als Antioxydants wirkende Stoffe von Phenol-Charakter anwenden. Sie hydrieren bei Vorhandensein von z.B. 0,1 % Hydrochinon, wodurch sie der Oxydation von Bestandteilen des Öles vorbeugen wollen.

Aus vorstehenden Literaturangaben haben wir den Eindruck bekommen, dass es vielleicht wohl gelungen ist, unter besonderen Umständen die empfindlichen Bestandteile der Fette mehr oder weniger vor Zerstörung während der Härtung zu schützen, aber dass noch keine Rede von einer praktischen Ausführung sein kann, die als eine Lösung des Problems zu betrachten wäre.

Dass wir bezüglich dieser Meinung nicht allein stehen, erhellt aus einer kürzlich erschienenen Mitteilung von J. C. DRUMMOND und T. P. HILDITCH<sup>3)</sup>, in welcher es heisst: „Cod liver oil may be converted into a tasteless product by partial or complete hydrogenation, and preparations of this type have been offered in one form or another for human consumption.

The sensitivity of vitamin D to hydrogenation is not known with certainty, although it is believed to be destroyed. Vitamin A is readily destroyed by reduction with hydrogen, even when carried out at low temperatures.

*Hydrogenated cod liver oils are of no value as substitutes for medicinal cod liver oil.*“

Bei Untersuchungen im Delfter Laboratorium für chemische Technologie, die im Laufe der letzten Jahre angestellt wurden, hatte sich gezeigt, dass die Härtung pflanzlicher und tierischer Öle, falls unter sehr hohem Druck gearbeitet wird, in technisch ausführbarer Weise bei Temperaturen von etwa 30°—60° ausgeführt werden kann<sup>4)</sup>. Diese Versuche wurden mit verschiedenen Ölartern verrichtet: Baumwollsamöl, Sojaöl, Leinöl, Walfischtran. Es zeigte sich, dass die Eigenschaften der bei sehr hohem Druck (100—300 kg per qcm) und niedriger Temperatur erhaltenen Fette

<sup>1)</sup> Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine XXI, 139 (1923—1924).

<sup>2)</sup> E. P. 208189.

<sup>3)</sup> The relative values of cod liver oils from various sources published by his Majesty's Stationery Office, London, December 1930, pag. 116.

<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas, 50, 279, 679, 793 (1931); Onzième Congrès de chimie industrielle, Paris, 29 Sept. 1931; Chemisch Weekblad 28, 319 (1931). Journ. Institution Petroleum technologists 11, 36 (1925).

sich sehr von den in der technisch üblichen Weise durch Härtung erhaltenen Produkten unterschieden.

Die Bildung gesättigter Fettsäure trat viel mehr in den Vordergrund bei der Härtung unter sehr hohem Druck. Der Geruch und das Aussehen der Produkte waren ganz verschieden. Daher lag es nahe, zu ermitteln, ob auch in anderer Hinsicht Unterschiede bestanden. Unser Streben war namentlich darauf gerichtet, die natürlichen Eigenschaften der Rohstoffe wie Farbe, Aroma, Stoffwechsel- und Wachstumfördernde Eigenschaften, möglichst zu erhalten. Dies gelang uns bezüglich der Farbe schon gleich bei der Härtung von Palmöl. Wir benutzten ein orange-rot gefärbtes Produkt mit einer Jodzahl (WIJS) von 55, Rhodanjodzahl (KAUFMANN) 44—47,  $n_D^{50}$  1,4550,  $D^{50}/_4$  0,8945, Säurezahl 14,6; Verseifungszahl 196,5; unverseifbarer Prozentsatz 0,8; Prozentsatz gesättigter Fettsäure (BERTRAM) 42; Schmelzpunkt  $32^\circ$ .

Dieses Fett ergab in einer Lösung von 250 mg zu 100 ccm Benzol in einer  $\frac{1}{2}$ -Inch-Küvette, gemessen im Lovibond-Tintometer 9,0 gelb und 2,5 rot.

Bei einigen Versuchen wurde dasselbe Palmöl benutzt, nachdem dieses mit Lauge entsäuert worden war.

Die Konstanten waren hierbei übrigens wenig verändert. Die Säurezahl sank auf 0,1  $n_D^{50}$ , kam auf 1,4562 und  $D^{50}/_4$  0,8939.

Die Farbe des entsäuerten Öles war dem Augenschein nach unverändert.

Es werden nunmehr drei Härtungsversuche beschrieben werden und zwar Versuch  $HP_2$ , eine bei  $70^\circ$  C. und einem Anfangsdruck von 120 kg per qcm ausgeführte Härtung mit nicht entsäuertem Öl, Jodzahl des Reaktionsproduktes 43,8; Versuch  $HP_4$ , eine bei  $55^\circ$  C. und 150 kg (per qcm) Anfangsdruck mit entsäuertem Palmöl ausgeführte Härtung, Jodzahl des Reaktionsproduktes 35,1 und Versuch  $HP_3$ , eine ebenfalls mit entsäuertem Palmöl bei  $60^\circ$  C. und einem Anfangsdruck von 150 kg per qcm vorgenommene Härtung.

Die angegebenen Härtungstemperaturen haben Bezug auf die während der Härtung erreichten Höchsttemperaturen. Das Produkt  $HP_3$  war fast ganz gehärtet, hatte eine Jodzahl von 1,7, eine Rhodanjodzahl von 1, während die Farbe noch stark gelb war. Die Farbe von  $HP_2$  und von  $HP_4$  war stark orangerot. Die in analoger Weise im LOVIBOND-Apparat ausgeführte Messung ergab für  $HP_2$  8,0 gelb, 2,2 rot; für  $HP_4$  8,0 gelb, 2,1 rot.  $HP_3$  wurde nicht gemessen.

Herr Prof. Dr. L. K. WOLFF war so freundlich, auch einige Messungen auszuführen. Er fand für das Produkt  $HP_2$ , dass es sich, verglichen mit dem Rohstoff (dem nicht entsäuerten Palmöl) nur 19 % in Farbe verringert hatte. Das Produkt  $HP_3$  enthielt nahezu kein Karotin mehr.

Ferner fand er, dass das Karotin der bei hohem Druck gehärteten Fette spektroskopisch nicht verändert war.

Wir haben weiter verfolgt, in wieweit die Fette, welche die CARR und

PRICE'sche Reaktion ergeben, diese Reaktion bei der Härtung unter sehr hohem Druck und bei niedriger Temperatur behalten.

Bei der Ausführung dieser Reaktion auf Vitamin A wurde das gewöhnliche Reagens von CARR und PRICE benutzt, während die kolorimetrische Bestimmung nach der Vorschrift WOKES' und WILLIMOTT's vorgenommen wurde; Analyst **53**, 515—524, 1927 (siehe auch J. C. DRUMMOND und T. P. HILDITCH, l.c. pag. 26). Die dort gegebene Vorschrift wurde, was die Form der Ausführung betrifft, etwas geändert. Es ward folgendermassen verfahren: 5 g des zu untersuchenden gehärteten oder nicht gehärteten Trans wurden in einem geeichten Maszkolben in trockenem Chloroform zu 50 ccm aufgelöst. Das Reagens war eine gesättigte Lösung von  $\text{SbCl}_3$  in trockenem Chloroform. — 0,40 ccm der Fettlösung liessen wir aus einer Bürette in eine  $\frac{1}{2}$ -Inch-Küvette des LOVIBOND-Apparates fliessen, worauf 4 ccm des Reagens zugesetzt wurden. In einigen Fällen, wobei die Farbe besonders schwach war, brachten wir in eine 1-Inch-Küvette 0,8 ccm der Fettlösung, worauf wir 8 ccm des Reagens zusetzten. 30 Sekunden nach dem Eingiessen des Reagens wurde die Farbe gemessen. Es wurden immer 5 Beobachtungen ausgeführt zur Kontrolle der Richtigkeit der Bestimmung. Bei dieser Untersuchung benutzten wir noch nicht die modifizierte Methode, bei der mit  $\text{SbCl}_3$  in benzolischer Lösung gearbeitet wird, welche Änderung von einem von uns ausgearbeitet und an anderer Stelle beschrieben wurde.

Bei der Beurteilung der Härtungsversuche muss man bedenken, dass der Wasserstoff, mit welchem wir arbeiteten, einen kleinen Prozentsatz Sauerstoff enthielt. Die Reaktionsprodukte, die wir bei der Härtung von Wal-fischtran erhielten, waren für unseren Zweck weniger geeignet, weil dieser Rohstoff nur eine geringe CARR und PRICE-Reaktion zeigte (schwache Blaufärbung). Viel geeigneter waren die Versuche, die wir mit Handels-Lebertran anstellten.

Es zeigte sich sofort, dass bei Härtung unter gewöhnlichem Druck in einem NORMANN-Becher (Temperatur bis  $180^\circ \text{C.}$ ) das Reaktionsprodukt überhaupt keine Blaufärbung mit der CARR und PRICE-Reaktion aufwies. Dies wurde wenigstens erreicht, wenn die Härtung fortgesetzt wurde, bis ein bei Zimmertemperatur festes Fett erzielt war. So wurde auch eine Härtung nach NORMANN bei gewöhnlichem Druck ausgeführt, (Versuch NL3), wobei der gehärtete Lebertran noch teilweise flüssig war; Jodzahl 96,2. Die Jodzahl des Rohstoffes betrug 172. Die CARR und PRICE-Reaktion ergab mit diesem Produkt noch eine sehr schwache Blaufärbung, die bei weiterem Durchhärten bis zur Jodzahl 78,5 (Versuch NL4) ganz verschwand.

Zusammenfassend sehen wir also, dass bei der Härtung von Lebertran die CARR und PRICE-Reaktion des unter gewöhnlichem Druck und bei etwa  $180^\circ$  gehärteten Reaktionsproduktes infolge der Härtung verloren geht.

Die Hochdruckhärtung ergibt ganz andere Resultate. Die erste Hochdruckhärtung HL1, bei der 150 g des Trans mit 5 g Nickelkatalysator in

einem Pendelautoklav<sup>1)</sup> mit einem Anfangsdruck von 152 kg per qcm Wasserstoff erhitzt wurde, dauerte etwa eine Stunde; die Höchsttemperatur, die bei dieser Härtung erreicht wurde, betrug 58° C. Die Jodzahl war auf 75,5 gesunken, während das Fett ganz fest geworden war.

Durch einige Versuche wurde geschätzt, dass die CARR und PRICE-Reaktion etwa zur Hälfte erhalten geblieben war. Es wäre möglich dass der Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs von Einfluss auf den bei der Hochdruck-Härtung konstatierten Rückgang der CARR und PRICE-Reaktion gewesen wäre. Eines diesbezüglich definitiven Ausspruchs wollen wir uns einstweilen enthalten, Freilich zeigte sich, dass der Tran nicht so sehr empfindlich für Sauerstoff ist in Beziehung zu der Erhaltung der Reaktion. So wurden 180 g Tran mit 6 g Katalysator 1½ Stunden lang in derselben Weise geschüttelt, wie dies bei Versuch HL1 der Fall gewesen war. Der Unterschied gegenüber diesem Versuch bestand jedoch darin, dass der Autoklav nicht mit Wasserstoff aufgedrückt, sondern bei diesem Verfahren in offener Verbindung mit der freien Luft gelassen wurde.

Die Temperatur wurde, um möglichst entsprechend Versuch HL1 zu verfahren, auf 55° gehalten.

Unter diesen Umständen wurde kein Rückgang in blauer Farbreaktion gemessen.

Wird der Lebertran auf viel höhere Temperatur erhitzt, dann verschwindet die blaue Farbreaktion.

Bei einem bestimmten Versuch wurde in einem evakuierten Rohr der Lebertran auf 230° C. erhitzt, ohne jeden Zusatz, 1½ Stunden lang; das Reaktionsprodukt ergab dann eine negative CARR und PRICE-Reaktion.

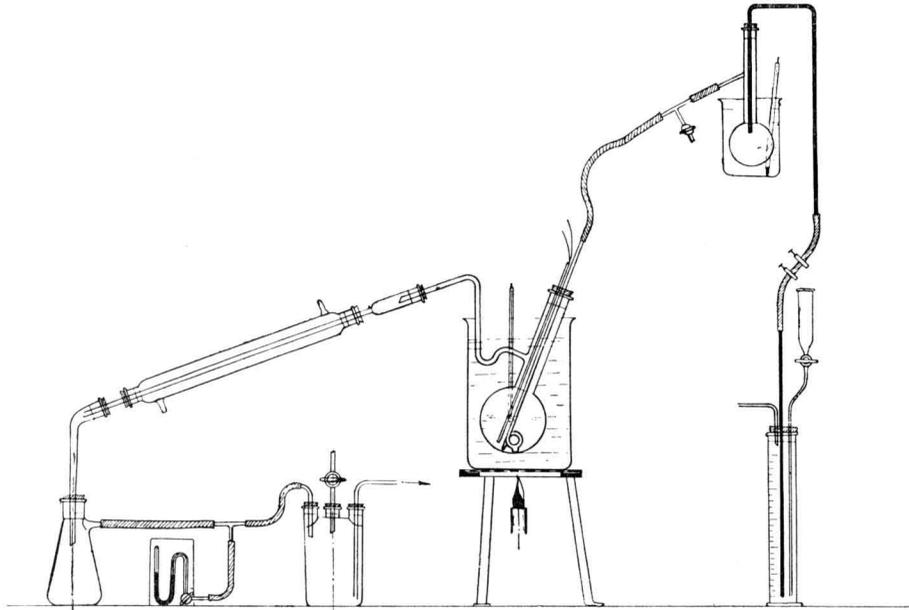
Andererseits bemerken wir, dass der Tran bei Erhitzung auf 180° C. in einem NORMANN-Becher unter Durchleiten von Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck die Farbreaktion behält.

Aus unseren Versuchen hatte sich ergeben, dass die Bestandteile der Öle, welche die CARR und PRICE-Reaktion zeigen, bei der Härtung bei gewöhnlichem Druck nach der NORMANN'schen Methode bei etwa 180° völlig verschwinden, während bei der Härtung unter sehr hohem Druck und bei niedriger Temperatur diese farbenverleihenden Bestandteile in erheblichem Grade geschont werden können.

Wenn die Destruktion der Bestandteile, welche die CARR und PRICE-Reaktion bewirken, auf eine Oxydation zurückzuführen sein sollte, die dem Sauerstoffgehalt des verwendeten Wasserstoffs oder aber Sauerstoff übertragenden reaktiven Bestandteilen des Lebertrans (Peroxyden) zuzuschreiben wäre, dann wäre es wahrscheinlich, dass durch Hinzufügung eines kleinen Prozentsatzes Hydrochinon die betreffenden Stoffe mehr geschützt werden würden. Wir haben daher einen mit dem HL1-Versuch analogen zweiten Versuch angestellt, bei welchem dem Tran vorher 0,1 % Hydrochinon zugesetzt worden war. Es wurde jedoch auch hier ein gehär-

<sup>1)</sup> Siehe u. a. Dissertation von J. N. J. Perquin, Delft, 1929, S. 6.

tetes Fett von salbenartiger Konsistenz erhalten, dessen blaue Farbreaktion im Vergleich zu derjenigen der Rohstoffe weniger intensiv war. Wir möchten aus diesem Versuch nicht schliessen, dass der Destruktionsprozess der



färbenden Bestandteile nicht oxydativer Art sein sollte. Wie gesagt, möchten wir auch nicht folgern, dass die Verminderung, bezw. das Verschwinden der Reaktion eine Folge des Hydrierungsprozesses als solcher, also eine Reduktionserscheinung ist.

Weiter wurde versucht, durch Desodorisieren des Lebertrans diesen von Verunreinigungen (Oxydationsprodukten) zu befreien, auf welche vielleicht die Destruktion zurückgeführt werden könnte.

Die Desodorisation wurde in Vakuum von  $2\frac{1}{2}$  cm Quecksilber und bei einer Temperatur von  $140-145^{\circ}$  C. ausgeführt. Der Tran wurde hierbei während 3 Stunden mit seinem eigenen Gewicht an Dampf behandelt.

Die Farbreaktion dieses Produktes war gleich derjenigen des nicht desodorierten Öles. Die für die Desodorisierung benutzte Apparatur ist in der Abbildung angegeben. Das desodorierte Öl wurde zu einer Jodzahl 57,3 gehärtet (Versuch HL6). Die CARR und PRICE-Reaktion dieses Fettes war nur noch schwach positiv. Das erstrebte Resultat war durch das Desodorisieren nicht erreicht. Die sehr beträchtliche Verminderung der CARR und PRICE-Reaktion bei HL6 war jedoch der weit durchgeführten Härtung zuzuschreiben. Dies erhellt aus Versuch HL9, wo mit Dampf behandelter Lebertran ebenfalls unter hohem Wasserstoffdruck zur Jodzahl 100,7 gehärtet wurde; das erzielte salbenartige Härtingsprodukt ergab eine kräftige blaue Farbe, die an Intensität etwa gleich 60 % derjenigen des Rohstoffes war.

Inzwischen hatte sich aus Versuchen, welche Prof. Dr. E. C. VAN LEER-SUM bereitwilligerweise in seinem Laboratorium hatte ausführen lassen, gezeigt, dass der Gehalt an Vitamin A des von uns bei hohem Druck und niedriger Temperatur gehärteten Lebertrans abgenommen hatte.

Danach wurden einige Versuche mit zwei Vitamin A-Präparaten aus der Industrie angestellt. Das erste Präparat enthielt zugleich Vitamin D. Das zweite war uns speziell für diese Untersuchung von der N.V. Organon in Oss überwiesen worden. Es war eine Lösung in Petroleumäther. Das erstere Präparat wurde in Sesamöl mit einer Säurezahl von 1,8 gebracht. Vorher war nachgewiesen worden, dass Sesamöl keinen störenden Einfluss auf die blaue Farbreaktion von Tran ausübt. Die Lösung des A-Vitamins (+ D-Vitamins) in Sesamöl ergab in einer 1" Küvette, gemessen im LOVIBOND-Apparat 9 blaue und 3 gelbe Einheiten.

Die Farbennuancierung des ersten Präparates war etwas anders als die des Lebertrans, der allein blau indizierte ohne gelbe Nebenfarbe. Bei der Hochdruckhärtung des vitaminisierten Sesamöls verschwand die blaue Farbreaktion des nicht völlig gehärteten Fettes nahezu ganz. Die Höchsttemperatur bei der Härtung betrug 58° C. Darauf wurde ein anderes Muster Sesamöl mit dem zweiten Vitamin A-Präparat vitaminisiert. Dieses vitaminisierte Produkt wurde vor der Härtung unter denselben Verhältnissen wie oben mit Dampf behandelt, wobei ein vollkommen geruch- und geschmackloses Produkt erzielt wurde.

Bei Untersuchung in einer 1" Küvette ergab dasselbe 9 blaue und 2 gelbe Einheiten. Nach der Hochdruckhärtung bei maximal 60° C. und einem Anfangsdruck von 135 kg per qcm wurde ein salbenartiges Produkt erhalten, das nur noch eine schwach positive CARR und PRICE-Reaktion zeigte.

Dieser Versuch wurde noch einmal wiederholt bei einem etwas höheren Wasserstoffdruck (140 kg per qcm) Anfangsdruck und einer Höchsttemperatur von 52° C.

Das Ergebnis war auch nun ungünstig. Es wäre möglich, dass im Tran Vitamin A-schützende Stoffe vorhanden sind. Daher wurde Tran extra bereichert durch Hinzufügung des zweiten Präparates, wonach der extra vitaminisierte Tran bei 145° C. desodoriert wurde. Bei dem Versuch HL10 wurde dieses Produkt unter hohem Druck (Anfangsdruck 134 kg per qcm) und einer Höchsttemperatur von 57° C. gemessen. Das erhaltene Reaktionsprodukt war salbenartig von Konsistenz und hatte eine Jodzahl von 100,7. Während das Produkt vor der Härtung in einer 1/2" Küvette 8 Einheiten Blau ergab, war diese Zahl nach der Härtung auf 3,9 heruntergegangen. Der ursprüngliche Tran hatte vor dem Vitaminisieren 6,4 und desodoriert 6,0 Einheiten Blau, in einer 1/2" Küvette gemessen.

In Zusammenhang mit Versuch HL9 können wir also schließen, dass bei Versuch HL10 von der Farbreaktion des extra zugesetzten Vitamins-A fast nichts übrig geblieben ist.

Zur Bestätigung wurde noch ein Versuch mit extra vitaminisiertem und darauf mit Dampf behandeltem Lebertran ausgeführt, einem Produkt, das

9,5 Einheiten Blau in  $\frac{1}{2}$ " Küvette zeigte. Mit diesem Produkt wurde Hochdruck-Härtung HL11 ausgeführt, mit einem Anfangsdruck von 148 kg per qcm und einer Höchsttemperatur von 55° C. Die Dauer dieser Härtung betrug 1 Stunde und 40 Minuten; diejenige von HL10 hatte 1 Stunde 25 Min. gedauert. Die Jodzahl des Reaktionsproduktes war 102,9. Die blaue Farbreaktion war auch hier auf 4,5 Einheiten Blau, in einer  $\frac{1}{2}$ " Küvette gemessen, gesunken.

Eine Uebersicht über die Versuche findet man in nachstehender Tabelle.

Härtung von Dampflebertran bei hohem Druck und niedriger Temperatur (HL)  
und bei gewöhnlichem Druck und 180° (NL).

	No.	Jodzahl WIJS	Rhodan Jodzahl KAUFMANN	Farbreaktion CARR und PRICE
Dampflebertran.	—	172.0	102	6,4 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küvette (12.5 Einh. Blau in 1" Küvette).
"	H.L. 1	75.5	68	Geschätzt Farbreaktion vermindert bis zur Hälfte, verglichen mit dem Rohstoff.
Desodoriert ...	H.L. 6	57.3	50	2 Einh. Blau in 1" Küvette (vor d. Härtung 12 Einh. Blau in 1" Küv.).
"	H.L. 7	108.3	77	4,3 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küvette (vor d. Härtung 6 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küv.).
"	H.L. 9	100.7	74	3, 8 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küvette (vor d. Härtung 6. Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küv.).
Desodoriert nach Vitaminie- rung .....	H.L. 10	100.7		3,9 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küvette (vor d. Härtung 8 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küv.).
"	H.L. 11	102.9		4,5 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küvette (vor d. Härtung 9 Einh. Blau in $\frac{1}{2}$ " Küv.).
Dampflebertran.	N.L. 3	96.2	88	Sehr schwache Reaktion.
"	N.L. 4	78.5	73	Farbreaktion negativ.

Was die Anwesenheit von Vitamin D betrifft, war Herr Prof. Dr. E. C. VAN LEERSUM wieder so freundlich, die diesbezügliche Untersuchung vorzunehmen. Er fand, dass der Vitamin D-Gehalt des ursprünglichen Lebertrans und dasjenige des bei hohem Druck und niedriger Temperatur gehärteten Lebertrans nahezu gleich war. Durch unsere Untersuchung ist also der Nachweis erbracht, dass es möglich ist, Härtung von Lebertran unter solchen Umständen auszuführen (niedrige Temperatur, sehr hoher Druck), dass das Vitamin D praktisch vollkommen erhalten bleibt, wäh-

rend der Vitamin A-Gehalt abnimmt. Da wir zugleich feststellten, dass der auf diese Weise bereitete, bei hohem Druck gehärtete Lebertran ein fast keinen Trangeschmack besitzendes festes Fett ist, lässt sich erwarten, dass die Härtung bei sehr hohem Druck und niedriger Temperatur in die betreffende Industrie Eingang wird finden müssen. Man ist also imstande, allerlei Nahrungsstoffe wie Margarine, Schokolade usw. mit einem hohen Gehalt an Vitamin D zu bereiten und dies alles ohne nennenswerte Erhöhung des Herstellungspreises.

In diesen Untersuchungen haben wir uns hauptsächlich mit Lebertran beschäftigt; aber wir haben Anzeichen dafür, dass diese Untersuchung von allgemeiner Bedeutung sein dürfte für das Schonen bei der Härtung von Vitaminen und anderen in Ölen vorkommenden empfindlichen Bestandteilen.

Wir hoffen diese Untersuchungen in verschiedenen Richtungen fortzusetzen.

Schliesslich möchten wir an dieser Stelle noch den Herren Prof. Dr. E. C. VAN LEERSUM und Prof. Dr. L. K. WOLFF unseren herzlichen Dank für ihre geschätzte Mitarbeit aussprechen.

### *Zusammenfassung.*

1. Aus der Literatur zeigt sich, dass die praktische Ausführung der Härtung von Lebertran mit Erhaltung von Vitaminen bisher noch nicht gelungen ist.

2. Die Härtung unter sehr hohem Druck und sehr niedriger Temperatur verschiedener pflanzlicher und tierischer Öle ergibt Produkte, die in ihren Eigenschaften sehr von den bis heute in der Technik durch Härtung erzielten Produkten abweichen.

3. Die Bildung gesättigter Fettsäure, die in den Glyceriden anwesend ist, tritt viel mehr in den Vordergrund bei der Härtung unter sehr hohem Druck.

4. Der Geruch und das Aussehen der bei hohem Druck und niedriger Temperatur erhaltenen gehärteten Produkte sind ganz verschieden. Ein typisches Beispiel hiervon ist die Härtung von Palmöl unter Erhaltung der orangefarbenen Farbe.

Das Karotin bleibt bei Härtung bei hohem Druck und niedriger Temperatur grossenteils erhalten.

5. Bei hohem Druck und niedriger Temperatur gehärteter Lebertran zeigt noch eine deutliche CARR und PRICE-Reaktion, während analoge, nach den in der Technik üblichen Verfahren bereitete Produkte keine Reaktion mehr aufwiesen.

Die Bestandteile der Öle, welche die CARR und PRICE-Reaktion zeigen, verschwinden bei der Härtung bei gewöhnlichem Druck nach der Methode NORMANN bei etwa 180° C. vollkommen, während diese farbeverleihenden

Bestandteile bei der Härtung unter sehr hohem Druck und bei niedriger Temperatur in beträchtlichem Grade geschont bleiben können.

6. Der auf biologischem Wege bestimmte Vitamin A-Gehalt von bei hohem Druck und niedriger Temperatur gehärtetem Lebertran ist im Vergleich zu demjenigen des Rohstoffes verringert.

7. Der Gehalt an Vitamin D des bei hohem Druck und niedriger Temperatur gehärteten Lebertrans kann praktisch demjenigen des Rohstoffes gleich sein, wodurch die Möglichkeit eröffnet wird, auf industriellem Wege Lebertran in eine für Konsum weniger unangenehme Form zu bringen.

Auch könnte man ein solches Produkt in Margarine und andere Nahrungsstoffe verarbeiten.

*Delft, Laboratorium für chemische Technologie  
der Technischen Hochschule.*

Oktober 1931.

---