

# 129 Gaschromatographische Untersuchungen über natürliche Lederfettungsmittel ihre Veränderungen im Leder und ihren Einfluß auf bestimmte Lederfehler

SONDERDRUCK aus LEDER- UND HÄUTEMARKT „Gerbereiwissenschaft und Praxis,, Juli 1976

Gaschromatographische Untersuchungen über natürliche Lederfettungsmittel, ihre Veränderungen im Leder und ihren Einfluß auf bestimmte Lederfehler

Joachim Lange

Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen

## Zur Frage der Eignung bestimmter Lederfettungsmittel

,ihrer Aufnahme, Bindung und Veränderungen im Leder und die mit ihnen zu erreichenden Ledereigenschaften liegen in der Fachliteratur zahlreiche Beiträge vor 1). Alle Untersuchungen gelangten aber an eine Grenze, über die hinaus ein tieferer Einblick in die Vorgänge des Fettungsprozesses verwehrt blieb. Das hängt damit zusammen, daß alle Fettungsmittel aus einer Vielzahl verschiedener Fettsäuren und ihrer Glyceride bestehen, die herkömmlichen Kennzahlen wie Säurezahl, Jodzahl usw. aber nur einen Summenwert vermitteln und daher nur wenig über die Zusammenhänge zwischen der chemischen Natur der eingesetzten Komponenten und der Verhaltensweise der Fette bzw. Fettsäuren erkennen lassen können. Daher sind auch die Beziehungen zwischen diesen Kennziffern und den erreichten Wirkungen häufig unklar, weil es vermutlich stets ganz bestimmte Fettsäuren sind, deren Vorhandensein bevorzugt in mehr oder weniger großem Umfange die Fettaufnahme, die Bindung an die Ledersubstanz, die nachträglichen chemischen Veränderungen der Fette im Leder und die Einflüsse auf die Ledereigenschaften beeinflussen.

## Fettungsfehler

Ähnliches gilt für viele Fettungsfehler. So werden z. B. Fettausschläge häufig auf das bevorzugte Vorhandensein freier Fettsäuren zurückgeführt, die infolge ihres im Vergleich zu den zugehörigen Glyceriden höheren Schmelzpunktes und besseren Kristallisationsvermögens diesen Fehler leichter bewirken. Die Säurezahl gestattet aber nach unseren Erfahrungen keine zuverlässigen Rückschlüsse, da die Art der verwendeten Fette (fest oder flüssig, gesättigt oder ungesättigt) vermutlich eine viel größere Rolle spielt als die vorhandenen Fettsäuremengen. In der Gruppe der Fettausschläge seien ferner die sogenannten Ausharzen von flüssigen Fetten, insbesondere von Tran erwähnt. Auch hier konnten ältere Untersuchungen von Stather und Mitarbeitern keine klaren Zusammenhänge zwischen der Neigung eines Tranes, aus dem Leder auszuharzen, und seinen Kennzahlen,

insbesondere der Höhe der Jodzahl erbringen, da vermutlich auch hier nicht ungesättigte Fette oder Fettsäuren schlechthin den angeführten Fehler bewirkten, sondern ganz bestimmte mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die Stather und Mitarbeiter aber seinerzeit mit den üblichen fettanalytischen Methoden nicht erfassen konnten.

Die angeführten Beispiele zeigen, warum es nicht möglich ist, mit den herkömmlichen Kennzahlen von Fettungsmitteln tiefere Einblicke in den Zusammenhang zwischen ihrer chemischen Natur und ihrer Verhaltensweise beim Fettungsprozeß selbst, ihren Veränderungen im Leder und ihrem Einfluß auf die Ledereigenschaften und auf bestimmte Lederfehler zu erhalten. Dieser Einblick dürfte erst möglich sein, wenn es gelingt, die einzelnen Fettsäuren näher zu identifizieren, quantitativ zu bestimmen und mit bestimmten Fettungseffekten, Ledereigenschaften oder Lederfehlern in Vergleich zu setzen. Dem neuen Forschungsvorhaben ist daher die Aufgabe gestellt, weitere Untersuchungen über Lederfettungsmittel, ihre Veränderungen im Leder und ihren Einfluß auf bestimmte Lederfehler unter Heranziehung der Gaschromatographie durchzuführen.

## 1. Untersuchungen mit handelsüblichen natürlichen Lederfettungsmitteln

Die weitaus wichtigsten Lederfettstoffe dürften die Trane sein, wobei diese Bezeichnung als Gesamtbegriff dient. Man kann sie unterteilen in „Trane“ als Öle von Warmblütern, die im Wasser leben, in „Fischöle“, die durch Auskochen oder Auspressen von Fischteilen gewonnenen Öle, und in „Leberöle“, die nur aus der Leber von Seetieren gewonnenen Öle. Diese eigentlichen Trane, die man wiederum aufteilen kann in Waltran und Robbentran, enthalten hohe Anteile an ungesättigten Fettsäuren. So wird z. B. in dem Buch NATURAL FATS von T. P. H i l d i t c h and P. N. Williams 2) unter Hinweis auf die Einzelautoren angegeben, daß Walöle im Durchschnitt 25% gesättigte Fettsäuren mit Kohlenstoffzahlen von 14, 16 und 18, sowie im Mittel 75% ungesättigter Fettsäuren enthalten, die Kohlenstoffzahlen zwischen 14 und 22 aufweisen, wobei die Hauptanteile Ölsäure, Gadoleinsäure und höher ungesättigte Fettsäuren vom Typ der Clupanodonsäure sind. Zu diesen Tranen gehören weiterhin die Robbentran, die im wesentlichen auch aus ungesättigten Fettsäuren bestehen, so daß hier die gesättigten Fettsäuren nur zu 20% der Gesamtfettsäuremengen vorliegen dürften und zwar mit den Kohlenstoffzahlen von 14-20 und die ungesättigten Fettsäuren zu 80% und oft auch darüber mit den Kohlenstoffzahlen zwischen 14 und 24, wobei auch hier in beträchtlichem Maße höher ungesättigte Fettsäuren vorliegen. Die speziellen Fischöle wie Heringstran und Sardintran bestehen ebenfalls in der Hauptsache aus einfach bis höher ungesättigten Fettsäuren, wobei auch ein erheblicher Anteil an Oxyfettsäuren vorliegen kann. Die gesättigten Fettsäuren dürften hier höchstens bei 20% der Gesamtfettsäuren liegen. Die Leberöle, die aus den Lebern der Seetiere getrennt gewonnen werden, enthalten ebenfalls zu 75—77% ungesättigte Fettsäuren, wobei auch hier Ketten mit Kohlenstoffzahlen zwischen meist 16 bis 22 vorliegen.

### Weitere Naturfettstoffe

,die in diesem Zusammenhang genannt werden müssen, sind das Spermöl oder Walratöl aus den Kopfhöhlen des Spermwals, das chemisch gesehen zu den Wachsen gehört, und das Rinderklauenöl, das als wertvollstes Naturfettungsmittel bekannt ist. Es wird durch Auskochen der gewaschenen und gespaltenen Rinderfüße aus den zwischen den Fußknochen eingebetteten Fettdrüsen gewonnen. Daneben spielen eine mehr untergeordnete Rolle der Rindertalg, der aus dem Fettgewebe des Rindes gewonnen wird und eine durchschnittliche Zusammensetzung von 3% Myristinsäure, 29% Palmitinsäure, 18,5% Stearinsäure, 46,5% Ölsäure und 3% Linolsäure aufweist sowie die Öle: Rizinusöl, Olivenöl und Rüböl, die beträchtliche Anteile an Rizinolsäure, Ölsäure, Erukasäure sowie

Linolsäure enthalten.

Schon aus der Aufzählung dieser Fettstoffe und der Hauptbestandteile aus der Sicht der Fettsäuren gesehen, kann man ableiten, daß nach dem Fettungsprozeß des Leders durch das Aufziehen auf die sich bietende sehr große innere Oberfläche des Leders eine starke Autoxydation eintreten dürfte. Dieser Prozeß der Autoxydation, der zu Molekülvergrößerungen, aber auch zu Molekülsplaltungen führen kann, ist vielfach untersucht worden, da er eine große Rolle spielt bei dem Fettverderben und in der Lack - Industrie bei der Bildung von Filmen von trocknenden Ölen. So schreibt H. P. Kaufman 3), daß die Kenntnisse über den Chemismus der Bildung von Oxy-, Epoxy- und Ketosäuren lückenhaft ist und die chemische Struktur der Autoxydationsprodukte in vielen Fällen nur wenig erforscht ist. „Die Mannigfaltigkeit der Speiseöle sowie der trocknenden Öle macht es von vornherein unwahrscheinlich, daß man bei ihrer Autoxydation von einem einheitlichen Reaktionsmechanismus sprechen kann. Es besteht danach kein Zweifel, daß die Prozesse der Öltrocknung ebenso kompliziert sind, wie die des Fettverderbens,,.

Damit ergibt sich, daß bei den genannten Fettstoffen, die für die Lederfettung eingesetzt werden, durch die in starkem Maße vorhandenen ungesättigten Fettsäuren Reaktionen nach dem Aufziehen auf das Leder zu erwarten sind, die in ihrer Gesamtheit nicht übersehen werden können. Es ist dabei mit Oxysäuren zu rechnen, die sich bei ihrer weiteren Verarbeitung bis zu dem Methylester, der dem Gaschromatographen zugeführt werden kann, so weit verändern können, daß die Produkte, die tatsächlich im Leder vorhanden waren, nicht mehr vorliegen. Darüber hinaus muß bei diesen Oxysäuren damit gerechnet werden, daß eine Identifizierung, auch wenn man die Oxygruppen durch spezielle Reaktionen blockiert hat und damit eine weitere Reaktion während des Trennungsvorganges im Gaschromatographen verhindert hat, außerordentlich schwierig bis völlig unmöglich sein wird. Es wären dafür die entsprechenden Oxysäuren bekannter Zusammensetzung als Vergleichsprodukte nötig, die ebenfalls in den Gaschromatographen eingegeben werden müßten. Diese Produkte sind in ihrer Vielzahl überhaupt nicht zu erhalten, weil schon durch die, wie bereits betont, unübersehbaren Reaktionen der ungesättigten Fettprodukte im Leder völlig unbekannte Substanzen entstehen, die erst über viele Arbeitsgänge hinweg einzeln identifiziert werden müßten.

Darüber hinaus ist zu erwarten, daß ein großer Teil von Fettsäure - Reaktionsprodukten, wie sie aus den höher ungesättigten Fettsäuren der Seetieröle entstehen können, im Leder gebunden oder zumindest in eine nicht extrahierbare Form überführt werden können, die es nicht mehr erlaubt, sie ohne eine totale Zerstörung des Leders aus diesen herauszubekommen. Derartige Prozesse sind von der Sämischgerbung bekannt, wo ja Trane zur Umwandlung der Haut in Leder Einsatz finden. Weiter muß berücksichtigt werden, daß diese Fette nicht in dem unveränderten Zustand zum Einsatz kommen, sondern daß man sie in eine wasseremulgierbare Form überführen muß, wobei zumindest ein erheblicher Anteil der Gesamtfettstoffe durch die Sulfitierung oder Sulfatierung eine weitere chemische Veränderung erfährt. Bei der Sulfitierung erfolgt eine Anlagerung von Bisulfit an eine aktivierte Doppelbindung, während bei der Sulfatierung Reaktionen geeigneter Gruppen der partiell oder völlig aufgespaltenen Ester mit Schwefelsäure zu Schwefelsäuremonoester eintreten.

Im 1. Teil dieser Untersuchungen wurde nun versucht, mit Hilfe von bestimmten Kennzahlen das Verhalten von Klauenöl, Tran- und Spermöl als solches, in Form niedriger und höher sulfatierter Produkte und bei Tran- und Spermöl auch als sulfitierte Produkte beim Lagern in Sand über verschiedene Zeitabstände hin zu verfolgen. Dazu wurden neben dem Gehalt an Unverseifbarem und Verseifbarem auch die Peroxydzahl nach Wheeler und die Thiobarbitursäurezahl (TBS-Zahl) bestimmt. Die Peroxydzahl ist ein Maß für den Gehalt an peroxydisch gebundenem Sauerstoff bzw. an Peroxydverbindungen und läßt den Umfang einer stattgefundenen Autoxydation erkennen. Die Thiobarbitursäurezahl ist ein Maß für die als Folgeprodukte der Autoxydation entstehenden Aldehyde. Die Zahlen in Tabelle 1—3 zeigen, daß die Peroxydzahl (POZ), die in Sauerstoff/g Fett angegeben

wird, bei Klauenöl und Spermöl sowie bei deren sulfierten Produkten über die gesamte Lagerzeit hinweg stetig zunimmt. Beim Tran und seinen sulfierten Produkten wird innerhalb weniger Tage der Maximalwert erreicht und darauf folgt ein unterschiedlich ausgeprägter Abfall. Aus diesen Werten ergibt sich also ganz klar, daß vor allen Dingen die nicht sulfierten Produkte sehr starke Anstiege der Peroxydzahl und damit eine rasch verlaufende Autoxydation zeigen, die bei den sulfierten Produkten zwar ebenfalls vorhanden ist, sich aber nur beim Klauenöl und weniger stark beim Spermöl zeigt, während beim Tran Schwankungen in den Werten eintreten, weil hier infolge der vorliegenden hoch ungesättigten Produkte schon nach kurzer Zeit der Maximalwert erreicht worden ist.

**Tabelle 1**

	UV	v	TBS-Zahl	POZ
<b>Tran</b>				
0	1,3	83,2	599,1	19,8
3 Tage	0,6	79,6	11510	480
3 Wochen	0,5	63,8	28800	299,7
3 Monate	0,8	61,4	10600	460,8
<b>wenig sulfatiert</b>				
0	1,2	73,1	752	0,9
3 Tage	0,4	68,3	354,9	126
3 Wochen	0,8	65,3	1950	20,6
3 Monate	0,8	62,5	361,4	11,5
<b>hoch sulfatiert</b>				
0	0,7	51,7	192,1	0
3 Tage	0,3	75,5	520,5	15,4
3 Wochen	0,4	73,9	478,5	52,4
3 Monate	0,9	75,1	268,2	41,4
<b>sulfitiert</b>				
0	2,5	56,4	2950	0
3 Tage	3,2	64,2	1600	29,9
3 Wochen	3,7	63,0	3700	28,8
3 Monate				

Die Thiobarbitursäurezahlen, die angegeben werden in mg Malonaldehyd/g Fett, zeigen bei den hier untersuchten Fettstoffen Tran und Spermöl einen Anstieg bis zu 3 Wochen, um dann wieder abzufallen, während bei den sulfierten Produkten keine Gesetzmäßigkeit herausgefunden werden konnte. Bei dem viel weniger ungesättigten Klauenöl ist der Anstieg über die 3 Monate gut sichtbar und auch bei dem wenig sulfatierten Produkt immerhin bis zu 3 Wochen vorhanden. Das hoch sulfatierte Klauenöl dagegen weist ebenfalls wieder stärkere Schwankungen auf, die keine Aussage gestatten. Insgesamt geht aber aus diesen Werten hervor, daß, wie erwartet, sofort mit einer starken Autoxydation der Fettstoffe gerechnet werden muß, so daß sehr viele Oxyprodukte der unterschiedlichsten Zusammensetzungen entstehen werden, bei denen zu versuchen ist, sie in irgendeiner Weise der Gaschromatographie dadurch zugänglich zu machen, daß man die reaktiven Gruppen blockiert. Dazu wurden einmal die nach dem Extrahieren aus dem Sand und dem Verseifen hergestellten Fettsäuremethylester von den Hydroxyfettsäuremethylestern mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie getrennt. Diese Hydroxyfettsäuremethylester wurden dann acetyliert oder silyliert, um alle Reaktionen der Hydroxygruppe von vornherein auszuschalten, da die OH-Gruppe, wenn sie in Nachbarstellung zu einer Doppelbindung steht, zu einer Dehydratation führen kann. Dieselbe Möglichkeit besteht allerdings auch bei Acetoxyderivaten.

Tabelle 2

	UV	V	TBS-Zahl	POZ
<b>Spermöl</b>				
0	35,7	61,2	302,7	14,3
3 Tage	29,3	59,6	2580	34,1
3 Wochen	30,8	57,1	14800	237,3
3 Monate	30,7	59,9	3500	611,0
<b>wenig sulfatiert</b>				
0	25,0	56,3	306,6	0,3
3 Tage	24,3	67,4	709,8	8,6
3 Wochen	22,3	60,6	350,6	26,3
3 Monate	23,0	63,5	123,2	81,9
<b>hoch sulfatiert</b>				
0	14,7	42,2	62,7	0,1
3 Tage	15,5	67,5	109,9	2,3
3 Wochen	14,7	63,9	93,0	5,1
3 Monate	14,7	58,9	148,1	64,8
<b>sulfitiert</b>				
0	21,8	45,1	337,7	0
3 Tage	24,0	51,4	251,9	2,4
3 Wochen	26,7	52,6	282,1	5,2

Es wurde daher so gearbeitet, daß die Fettstoffe auf durch Glühen gereinigten Seesand aufgebracht wurden, und daß die Sandgemische unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes im Normklima (20° C und 65% relative Luftfeuchtigkeit) 3 Tage, 3 Wochen und 3 Monate belassen wurden. Danach wurde das Fett mit Methylenchlorid im Soxhlet extrahiert, wobei Kontrollversuche ergaben, daß 100% Fett wiedergewonnen wurden. Von diesem Fettextrakt wurden entsprechende Anteile entnommen und daran die von uns bereits genannten makrochemischen Kennzahlen bestimmt. Ein weiterer Anteil wurde von den Ausgangsfettprodukten so verarbeitet, daß sofort nach einem Verseifen die Methylester daraus hergestellt werden konnten, die nach einer dünnschichtchromatographischen Reinheitsprüfung dann in den Gaschromatographen eingegeben werden konnten. Die sulfatierten Fette mußten zuerst mit konzentrierter Salzsäure behandelt werden, um die Schwefelverbindungen abzuspalten. Nach dem anschließenden Verseifen und dem Verestern wurden die Fettsäuremethylester und die Hydroxyfettsäuremethylester mittels präparativer Dünnschichtchromatographie voneinander getrennt. Während die Fettsäuremethylester direkt der Gaschromatographie zugeführt werden konnten, mußten die Hydroxyfettsäuremethylester acetyliert oder silyliert werden, um evtl. Reaktionen der Hydroxygruppen im Gaschromatographen bei den höheren Temperaturen, die dort angewendet werden mußten, von vornherein auszuschalten.

	UV	V	TBS-Zahl	POZ
<b>Klaueöl</b>				
0	1,1	92,0	57	19,3
3 Tage	0,6	87,4	281,1	23,4
3 Wochen	0,5	90,1	826,6	150,1
3 Monate	0,8	87,6	1400	811,4
<b>wenig sulfatiert</b>				
0	1,0	78,3	109,9	6,2
3 Tage	0,3	87,2	235,7	70,7
3 Wochen	0,6	80,3	243,9	175,8
3 Monate	1,4	83,3	80,2	499,5
<b>hoch sulfatiert</b>				
0	0,7	47,5	212,6	1,8
3 Tage	0,5	74,9	109,3	10,0
3 Wochen	0,6	78,9	68,5	50,5
3 Monate	0,7	70,8	59,5	330,3

Die erhaltenen Chromatogramme wurden einer entsprechenden qualitativen und quantitativen Auswertung unterzogen, wozu einmal das Verfahren zur Ermittlung der „Carbon number“ herangezogen und außerdem ein Vergleich mit Fettsäuremethylestermischungen bekannter Zusammensetzungen vorgenommen wurde. Bei der Auswertung der Chromatogramme der normalen Fettstoffe zeigte sich, daß nach der kurzen Lagerzeit von 3 Tagen keine signifikanten Veränderungen aufgetreten waren. Erste Abweichungen konnten erst nach 3 Wochen festgestellt werden, wobei sich der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren merklich verringerte. Die Schwierigkeiten traten bei den sulfatierten Fetten in der erwarteten Weise auf. Die von den Hydroxyfettsäuremethylestern abgetrennten normalen Fettsäuremethylester aus den sulfatierten Produkten zeigten die Veränderungen analog den normalen Fetten. Die Versuche, die Oxyfettsäuremethylester mit freien OH-Gruppen im Gaschromatographen zu untersuchen, wurden zusätzlich noch dadurch erschwert, daß diese Produkte sehr lange Retentionszeiten geben, und daß außerdem die Reproduzierbarkeit bei ein und demselben Präparat im Gaschromatographen schlecht war, da doch mit Umlagerungen bzw. Wasserabspaltungen während der Laufzeit im Gaschromatographen gerechnet werden mußte. Es wurde dann die Polarität dieser Verbindungen und auch die Reaktivität verringert, indem, wie bereits angegeben, eine Acetylierung bzw. eine Silylierung vorgenommen wurde. Im Laufe dieser Versuche hat sich dann gezeigt, daß der Silylierung der Vorzug gegeben werden sollte, da die Verarbeitung einfacher ist und die Produkte insgesamt stabiler blieben.

## Die Auswertung dieser Chromatogramme

von Hydroxyfettsäuremethylestern war schwierig, da nur außerordentlich wenige Vergleichssubstanzen im Handel erhältlich waren. Als Referenzsubstanzen sind -Hydroxy-Myristin, 12-Hydroxy-Stearin- und Ricinolsäure verfügbar. Eine weitere Schwierigkeit entstand durch die teilweise Auftrennung der stellungsisomeren Hydroxyfettsäuren während der Gaschromatographie. Verschiedene Autoren haben stellungsisomere Hydroxyfettsäuremethylester - Prüfungen unter Bedingungen durchgeführt, die ähnlich denen waren, die hier zur Untersuchung angewendet wurden. Diese Autoren führen die Erscheinung auf die je nach der Stellung der Hydroxygruppe zur Carboxylgruppe unterschiedliche Polarität zurück. Eine exakte Deutung dieses Phänomens ist nicht gegeben worden.

Eine zusätzliche Komplikation stellen die sicher vorhandenen Dihydroxyfettsäuren dar, die bei der

Sulfatierung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren gebildet werden können. Die Zuordnung der in den Gaschromatogrammen auftretenden peaks zu bestimmten Fettsäuren ist daher nur summarisch möglich, d. h. nur für die Hauptpeaks könnte aufgrund allgemeiner Gaschromatographie - Erfahrungen die Kettenlänge angegeben werden, wobei aber über die Position der OH-Gruppe im Fettsäuremolekül keine sicheren Angaben möglich wären. Eine quantitative Auswertung der Chromatogramme der Acetoxy- bzw. Trimethylsilylfettsäuremethylester wurde nicht vorgenommen. Es ist aus der Literatur nicht bekannt, welche Empfindlichkeit der verwendete Detektor gegenüber Acetoxy- oder Trimethylsilylfettsäuremethylestern hat. Die Bestimmung dieser Größe wäre nur möglich gewesen, wenn eine Reihe von Vergleichssubstanzen bekannter Struktur zur Verfügung gestanden hätte. O'Brien und Rouser 5) haben die Empfindlichkeit eines Argon - Ionisations - Detektors gegenüber Acetoxyfettsäuremethylestem zu 50% im Vergleich zu normalen Fettsäuremethylestern bestimmt. Die bei der Sulfatierung evtl. gebildeten Sulfosäurederivate konnten überhaupt nicht analysiert werden, da die C-S-Bindung bei den angewandten Hydrolysebedingungen erhalten geblieben ist. Die sulfitierten Fette lagen zum größten Teil als Sulfonsäuren vor, wie mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie gezeigt werden konnte. Nach der Acidolyse konnten Hydroxyfettsäuren nur in Spuren nachgewiesen werden. Daher wurde von diesen Fetten nur die Verteilung der normalen Fettsäuren untersucht, die in der oben angegebenen Weise durch präparative Dünnschichtchromatographie abgetrennt worden sind. Auch hier hat sich wie bei den aus den sulfatierten Produkten abgetrennten normalen Fettsäureestern kein Unterschied in der Veränderung vor allem der höher ungesättigten Fettsäuren zu den Methylestern gezeigt, die aus den unbehandelten Ausgangsfettstoffen hergestellt worden sind.

## 2. Untersuchungen mit definierten Fettsäuren und deren Glyceriden

Nachdem sich bei dieser ersten Versuchsreihe, die mit den für die Lederindustrie wichtigen und interessanten Fettungsmitteln Tran, Klauenöl und Spermöl sowie deren sulfatierten und im Fall des Trans und des Spermöls auch der sulfitierten Produkte durchgeführt wurde, die schon eingangs erwähnten Schwierigkeiten in vollem Umfange bestätigt haben, mußte ein neuer Weg gesucht werden. Dabei sollten auch wieder Gemische von Fettsäuren und deren Glyceriden verwendet werden, die sowohl gesättigte als auch ungesättigte Fettsäuren enthielten, die aber durch ihre gegenüber den Naturprodukten deutlich geringere Fettsäureanzahl noch besser überschaubar waren. In diesen ausgewählten Produkten sollten neben der Palmitoleinsäure vor allem die Ölsäure vorhanden sein und darüber hinaus als zweifach ungesättigte Säure noch die Linolsäure, wie weiterhin die dreifach ungesättigte Linolensäure. Über diese reinen Fettsäureprodukte hinaus sollten als Zwischenstufen zwischen den reinen Fettsäuren und den Triglyceriden dabei auch noch Mono- und Diglyceride mit in diese Versuchsreihe hineingenommen werden, um deren Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu den anderen Produkten zu prüfen.

Für diese Versuche wurden danach folgende Produkte ausgewählt:

Ölsäure (technisch und reinst) Monoolein (technisch) Diolein (technisch) Triolein (technisch)  
Linolensäure (technisch)

Diese Fettstoffe wurden in einer eingewogenen Menge (5,0 g) in gelöster Form (Diäthyläther oder andere entsprechende Lösungsmittel) auf geglühten Seesand aufgebracht. Um an diesem Seesand zuerst die einfachsten Verhältnisse, die im Leder auftreten können, zu untersuchen, haben wir einmal den Sand unbehandelt (neutral) belassen und ihn zum anderen jeweils einmal mit einer sauren Pufferlösung (pH 2,5) und mit einer alkalischen Pufferlösung (pH 8,5) vorbehandelt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden einmal 10 g Sand sofort entnommen, extrahiert und die gewogenen Fettstoffe dann für die Gaschromatographie aufgearbeitet. Für die Untersuchung des

Verhaltens der Fettstoffe im Leder wurde aus Chromfalzspänen ein Lederpulver hergestellt, dieses Pulver vorab einer erschöpfenden Extraktion mit Methylenchlorid unterworfen, um möglichst alle extrahierbaren Fettstoffe aus dem Leder vor dem Beginn der Versuche zu entfernen. Für die Versuche wurden dann je 30 g Lederpulver verwendet und mit einem Lösungsmittel jeweils 5,0 g Fett aufgebracht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 6 g des Leders sofort entnommen und das Fett nach der Extraktion mit Methylenchlorid zur Untersuchung gebracht. Die weiteren Probeentnahmen waren sowohl bei den Versuchen mit Sand wie auch bei Leder nach 5 Tagen, nach 3 Wochen und nach 3 Monaten Standzeit der Versuchsansätze im Norm - Klimaraum 20° C/65% relative Luftfeuchtigkeit. Die Proben wurden dabei regelmäßig durchgeführt, so daß insgesamt keine feste Lagerung des Sandes oder des Leders möglich war.

Den zur Untersuchung ausgewählten Fettstoffen wurden - soweit nicht bereits im Gemisch vorhanden - gesättigte Fettsäuren als Bezugssubstanzen zugesetzt. Dazu sind, den aus Vorversuchen erhaltenen Ergebnissen entsprechend, Myristinsäure (reinst) oder Palmitinsäure (reinst) verwendet worden, deren Ester von uns vorher gaschromatographisch überprüft worden sind. Die Zugabe erfolgte nur bei der Linolensäure für jeden Ansatz gesondert, da Linolensäure nur in Ampullen geliefert wird, aus denen sie direkt von uns verwendet worden ist. Bei den anderen Fettsäuren und Glyceriden wurden einmal zu Beginn der Versuchsreihen Vergleichssubstanzen.

Die Chromatogramme wurden mit einem Planimeter ausgemessen. Um einen Vergleichswert zu erhalten, wurde die Fläche des Palmitinsäureesterpeaks oder des Myristinsäureesterpeaks gleich 10,0 gesetzt und alle anderen Flächen im Verhältnis angegeben. Bei der Auswertung ergaben sich für die ausgewählten Produkte die folgenden Feststellungen:

## a) Ölsäure.

Die Ölsäure, die als Hauptkomponente dieses technischen Gemisches vorlag, wurde auf ihre Veränderung und eventuell entstehenden Folgeprodukte untersucht. Dazu stellt sich die Frage der Beeinflussung der Umsetzung durch eine reaktionsfähigere Komponente — in diesem Fall durch die im Gemisch vorhandene Linolsäure —, durch den pH-Wert und durch die Größe der Oberfläche der Trägersubstanz, auf die die Ölsäure aufgebracht wurde. Weiterhin sollte festgestellt werden, ob sich im Leder andere Reaktionen der Fettstoffe abspielen als im Sand, die dann durch deren Folgeprodukte erkannt werden können. Daneben sollte aufgrund von Gewichtsbestimmung des extrahierten Fettes die mögliche Bindung der Ölsäure im Leder im Gegensatz zum Sand geprüft werden. Zusätzlich zu diesen Versuchen mit technischer Ölsäure wurde Ölsäure reinst auf ihr Verhalten in Sand und Leder geprüft, um die mögliche Beeinflussung der Linolsäure dabei ausschließen zu können. Die Versuche haben gleich zu Beginn gezeigt, daß die Reaktion der Ölsäure beim Leder schneller eintritt. Bei den sofort nach der Aufgabe der Ölsäure und dem Verdunsten des Lösungsmittels erfolgten Extraktionen des ölsäurehaltigen Sandes und des Leders trat klar hervor, daß die Ölsäuremenge und vor allem auch die Linolsäure im Leder schon geringer geworden sind, d. h. es müssen schon Reaktionen in dieser sehr kurzen Zeit stattgefunden haben, da einmal das Fettsäuregemisch bei der Zugabe zum Sand und Leder einen höheren Anteil an den beiden genannten Säuren enthielt, der bei den Sandextraktionen im wesentlichen wieder nachgewiesen werden konnte. Die Bestätigung dieser Beobachtung brachten die Ölsäurebestimmungen über die gesamte Versuchszeit hinweg, wie es die auf die Ausgangsmenge bezogenen Werte (Prozent) nach 3 Monaten für die Ölsäure deutlich wiedergeben:

Ölsäure in Sand (neutral) 61,5%    Ölsäure in Sand (sauer) 69,2%    Ölsäure in Sand (alkalisch) 63,5%  
Ölsäure in Leder 52,8%

Damit hat sich klar ergeben, daß eine starke Abhängigkeit von der Oberfläche der Trägersubstanz vorhanden ist. Eine weitere Bestätigung wurde für diese Werte durch Versuche mit Ölsäure reinst erhalten, die, wie bereits oben angegeben, auf Sand und Leder eingesetzt wurde.

Ölsäure reinst in Sand 70,2% Ölsäure reinst in Leder 59,8%

Rein auf die Abnahme der Ölsäure im technischen Gemisch bezogen ergibt sich auch eine Abhängigkeit von dem pH-Wert bei den Sandversuchen. Die Ölsäureanteile sind beim Versuch neutral und alkalisch deutlich geringer als bei dem mit einer sauren Lösung vorbehandelten Sand.

Die Linolsäure zeigt die erwartete starke Abnahme bei diesen Versuchen. Während bei den Proben im Sand die Linolsäure noch nach 3 Wochen nachgewiesen werden konnte, war sie im Leder bereits nach fünftägiger Lagerdauer nur noch als Spur vorhanden. Diese Säure ist als Starter für die gesamten Reaktionen — die wohl alle nur durch den Luftsauerstoff und nicht durch spezielle Stoffe in oder aus dem Leder hervorgerufen wurden - anzusehen. Die Oxidationsprodukte dieser in dem vorliegenden Gemisch reaktionsfähigsten Säuren beeinflussen und beschleunigen alle anderen Veränderungen der mit vorhandenen ungesättigten Säuren. Untermauert wird diese Annahme durch die bei den Versuchen mit reinsten Ölsäure erhaltenen Prozentwerte der Abnahme der Ölsäure, die insgesamt — für Sand und Leder -geringer sind als bei der technischen Ölsäure.

Aufschluß über den Zerfall und die Art der Reaktion ergaben die entstandenen Zerfallsprodukte. Wichtig war dabei einmal, daß das Auftreten oder die Zunahme bereits vorhandener Azelainsäure festgestellt werden konnte. Das Entstehen dieser Dicarbonsäure weist ganz eindeutig auf eine Reaktion der ungesättigten Fettsäuren — Ölsäure und Linolsäure — mit Sauerstoff hin, bei der die Doppelbindung oxidativ gesprengt wird. Auffallend dabei war, daß diese Säure bei dem Versuch im Leder nicht in stärkerem Maße zunahm als bei dem Versuch im Sand, sondern daß sie von Anfang an in geringer Menge vorlag.

Neben dem Auftreten der Azelainsäure konnte auch in Gaschromatogrammen, die bei niedrigerer Temperatur aufgenommen wurden, Pelargonsäure festgestellt werden. Diese Säure, die als spezifisches Oxidationsprodukt der Ölsäure angesehen werden kann, zeigt, daß mit Sicherheit bei der Ölsäure eine oxidative Aufspaltung der Doppelbindung erfolgt ist. Eine Messung dieser Säure war uns nicht möglich. Trotzdem zeigten diese Chromatogramme, daß die Menge der Pelargonsäure über die Versuchsdauer hin zunimmt. Das Verhalten der Palmitoleinsäure, die ebenfalls in dem Ausgangsgemisch vorlag, ließ bei den durchgeführten Versuchen keinen so eindeutigen Schluß zu. Lediglich in dem auf Leder aufgebrauchten Fettgemisch konnte eine leichte Abnahme dieser Säure festgestellt werden. Die gesättigten Fettsäuren — Myristinsäure, die als Standard verwendete Palmitinsäure und die Stearinsäure - blieben erwartungsgemäß über die Versuchsdauer hin konstant.

Niedere Fettsäuren traten sowohl bei der Lagerung des Ausgangsgemisches in Sand als auch in Leder mit zunehmender Lagerdauer auf. Dabei zeigte sich deutlich, daß die Menge dieser offensichtlichen Bruchstücke im gleichen Maß ansteigt, wie vor allem die Linolsäure geringer wird. Anhand der ausmeßbaren Kohlenstoff-Zahlen (es wurde die „Carbon number„ nach F. P. Woodford und C. M. v a n Gent 4) bestimmt) hat sich gezeigt, daß die meisten dieser neu im Chromatogramm erschienenen Fettsäuren ungerade C-Zahlen haben, d. h., daß es sich sowohl um ungesättigte als auch durch Anlagerungen veränderte Fettsäuren handeln kann. Dazu traten im Laufe der Versuchsdauer, vor allen Dingen bei den Versuchen Sand (alkalisch) und Leder, höhere Fettsäuren auf. Aus den von uns ermittelten Carbon numbers ergab sich, daß dabei die C<sub>20</sub>O<sub>2</sub> und die C<sub>22</sub>O<sub>2</sub> auftreten, die als Arachinsäure und Heneicosansäure identifiziert werden konnten.

## b) Monoolein.

Dieser Fettstoff wurde im Rahmen der Ölsäureuntersuchungen eingesetzt, um die eventuell veränderte Reaktionsfähigkeit der Ölsäure durch die Bindung an das Glycerin zu überprüfen. Aus der bei diesem technischen Produkt sehr geringen Säurezahl von 0,04 und durch die Überprüfung mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie konnte festgestellt werden, daß praktisch die gesamte Ölsäure an das Glycerin gebunden vorlag. Die Versuchsbedingungen wurden, wie bereits angegeben, wie bei der Ölsäure gewählt. Auch hier wurde, wie bei allen anderen Versuchen, quantitativ gearbeitet, um eine eventuelle Bindung des Fettes im Leder im Gegensatz zum Sand bestimmen zu können.

Schon bei der sofortigen Extraktion des Fettstoffes nach dem Aufbringen und dem Verdunsten des Lösungsmittels zeigte sich im Leder eine Abnahme der Ölsäure und der Linolsäure, während aus dem Sand praktisch die ursprünglichen Stoffmengen wieder extrahiert werden konnten. Im Verlauf der Versuchszeit nahm die Ölsäure bei allen Ansätzen ab. Bezogen auf die ursprünglich eingesetzten Mengen konnten folgende Prozentwerte für die noch bestimmbare Ölsäuremenge gemessen werden:

Ölsäure in Sand (neutral) 52,2% Ölsäure in Sand (sauer) 69,2% Ölsäure in Sand (alkalisch) 63,5%  
Ölsäure in Leder 52,8%

Der Versuch zeigte klar, daß die Oberfläche des Trägermaterials die Hauptrolle bei der Umsetzung der Ölsäure spielt. Der Einfluß des pH-Wertes ist vorhanden, tritt aber hier geringer hervor. Bei Sand (neutral) zeigt sich von den Versuchen in Sand nach 3 Monaten die stärkste Abnahme der Ölsäure. Die insgesamt stärkere Abnahme der Ölsäuremenge dieses hier verwendeten Monooleins ist wohl auf die geringere Gesamtmenge zurückzuführen. Der Sauerstoff, der an die Oberfläche herangeführt wird, ist mengenmäßig gleich wie bei den Versuchen mit freier Ölsäure. Eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der prozentual stärkeren Abnahme der Ölsäure dürfte hier die Linolsäure spielen, die im Verhältnis zum Gemisch der freien Ölsäure in diesem Fall in einem größeren Anteil vorkommt. Damit wird die Startreaktion für die Ölsäure, d. h. die Oxi- oder Peroxidbildung an den reaktiveren Doppelbindungen der Linolsäure einen größeren Gesamteinfluß haben. Die Abnahme der Linolsäure zeigt - bis auf den Versuch Sand (alkalisch) - das erwartete Bild. Der Einfluß der großen Lederoberfläche ist sehr stark, der des pH-Wertes durch die nur sehr langsame Abnahme der Linolsäure bei Sand (alkalisch) nicht so übersichtlich. Bei Sand (neutral) ist aber auch hier eine relativ schnelle Umsetzung festzustellen. Wichtig sind auch hier wieder die aufgetretenen Spaltprodukte, die in den Anfangschromatogrammen nicht oder nur in geringen Konzentrationen vorhanden waren. Entsprechend der gemessenen Verringerungen der öl- und der Linolsäure, die bei Leder besonders auch bei Sand (neutral) noch recht stark sind, erscheint bei diesen Versuchen schon die Azelainsäure, die sich dann nach 3 Monaten noch verstärkt. Bei den Versuchen Sand (sauer) und Sand (alkalisch) kann die Azelainsäure erst nach 3 Monaten nachgewiesen und bestimmt werden. Auffallend ist hier, daß trotz des schnellen und bedeutend stärkeren Zerfalls der ungesättigten Säuren im Leder nicht entsprechend mehr Azelainsäure gefunden werden konnte.

Das Auftreten der Pelargonsäure schon nach 3 Wochen deutet auch auf die Reaktion der Ölsäure hin. Nach 3 Monaten war bei allen Versuchen eine deutliche Verstärkung festzustellen, die bei dem Leder den größten peak der gesamten Chromatogramme dieser Serie brachte. Das Verhalten der Palmitoleinsäure ist auch hier sehr unübersichtlich. So zeigen die Versuche Sand (neutral) und Sand (sauer) nach einem anfänglichen Anstieg in den ersten 5 Tagen dann einen deutlichen Konzentrationsabfall. Dagegen konnte bei Leder ein Anstieg der Palmitoleinkonzentration gemessen werden. Die geringe Menge dieser Säure erschwert natürlich die Messung und bringt damit erhebliche Fehler. Die gesättigten Fettsäuren — wie Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure —, die im Ausgangsgemisch vorhanden waren, blieben in der jeweiligen Konzentration über die ganze Dauer erhalten.

Auffallend viele niedere Fettsäuren treten im Leder nach 3 Wochen und in zum Teil meßbaren Konzentrationen auch nach 3 Monaten auf. Die C-Zahlen, die nach dem von uns angegebenen Verfahren der Bestimmung der Carbon number danach zuzuordnen sind, ergeben auch hier zum größten Teil gebrochene Zahlen, d. h. daraus wäre zu entnehmen, daß es sich dabei nicht um gesättigte oder geradkettige Fettsäuren handeln könnte. Von den Versuchen in Sand sind bei Sand (alkalisch) die meisten niederen Fettsäuren nach 3 Monaten nachzuweisen. Die höheren Fettsäuren, d. h. Komponenten mit höheren C-Zahlen als sie im Ausgangsgemisch vorhanden waren, traten besonders stark im Leder schon nach 3 Wochen, im Sand (alkalisch) dagegen in der gleichen Anzahl erst nach 3 Monaten auf. Dabei handelte es sich um Co(), die Arachinsäure, die Ca, die Heneicosansäure und wiederum einige Säuren mit ungradzahliger Carbon number.

### **c) Diolein.**

Auch bei diesem Fettstoff lag das Diolein zur Untersuchung nicht in reiner Form vor. Die im Verhältnis große Linolsäuremenge muß daher bei dem gesamten Umsatz der Ölsäure mit berücksichtigt werden. Die nach 3 Monaten extrahierbaren Ölsäureanteile liegen hier im Verhältnis zu den anderen Versuchsreihen am niedrigsten.

Ölsäure in Sand (neutral) 25,2% Ölsäure in Sand (sauer) 48,5% Ölsäure in Sand (alkalisch) 39,5%  
Ölsäure in Leder 37,5%

Der Wert für die Ölsäure in dem Sand (neutral) fällt aus dieser Reihe und der gesamten Untersuchung völlig heraus. Auch hier zeigt sich bei Leder ein sehr niedriger Wert und im übrigen wird der Einfluß des pH-Wertes bei Sand (alkalisch) wiederum bestätigt.

Die Abnahme der Linolsäure ist beim Leder am stärksten. Auch hier fällt der Versuch Sand (alkalisch) etwas heraus, da dabei noch nach 3 Wochen die Linolsäure einen meßbaren Wert ergeben hat. Bei dem Ansatz Sand (neutral) ist dagegen nach 3 Wochen nur noch eine Spur der Linolsäure nachzuweisen. Die Azelainsäure, die im Ausgangsgemisch nicht vorhanden war, tritt bei den Versuchen Sand (alkalisch) und im Leder schon nach 3 Wochen auf, während bei den anderen erst nach 3 Monaten diese Säure bestimmt und gemessen werden konnte. Auch hier ist — wie schon vorher erwähnt — bei dem Ansatz in Leder die Azelainsäuremenge nach 3 Monaten nicht größer als bei den anderen Versuchen, die insgesamt keinen so großen Umsatz der Linol- und der Ölsäure hatten.

Die Pelargonsäure wurde bei allen Ansätzen bereits nach 3 Wochen nachgewiesen, obwohl sie bei Sand (sauer) nur in Spuren vorhanden war. Entsprechend dem gemessenen stärkeren Zerfall der Ölsäure war auch nach 3 Monaten bei allen Versuchen eine klare Vergrößerung des Pelargonsäurepeaks festzustellen. Die Palmitoleinsäure nimmt bei allen Versuchen gleichmäßig ab. Die im Ausgangsgemisch vorhandenen gesättigten Fettsäuren blieben konstant.

Bei den niederen Fettsäuren fiel hier besonders auf, daß nach 3 Wochen hauptsächlich Fettsäuren mit den Kohlenstoffzahlen von 10—11 mit gebrochenen Zahlen nachgewiesen werden konnten, während sich nach 3 Monaten eine Verschiebung dieser Fettsäuren nach Kohlenstoffzahlen von 7,5 bis 9,5 zeigte. Dabei weisen auch hier wieder die meisten gebrochenen C-Zahlen auf Fettsäuren hin, die nicht als einfach gesättigt angesehen werden können, sondern daß sie entweder andere funktionelle Gruppen oder ungesättigte Bindungen im Molekül haben. Von den höheren Fettsäuren tritt hier nach 3 Monaten nur die von uns als Heneicosansäure bestimmte Cgi.o auf.

## d) Triolein.

Als Abschluß der Untersuchung der Ölsäure insgesamt wurde noch das Triolein (technisch) eingesetzt. Die Versuche zeigten bei allen Ansätzen, daß das Reaktionsvermögen dieser an das Glycerin gebundenen Säuren deutlich abgenommen hat. Die Säurezahl des Gemisches lag bei 2,31, so daß praktisch die gesamten vorhandenen Fettsäuren als mit Glycerin verestert angesehen werden können. Dies tritt besonders klar bei der Ölsäure hervor, die — bezogen auf die sofort extrahierbare Menge — nach den nach 3 Monaten abgeschlossenen Versuchen noch bei folgenden Prozentwerten lag:

Ölsäure in Sand (neutral) 72,0%    Ölsäure in Sand (sauer) 76,0%    Ölsäure in Sand (alkalisch) 66,0%  
Ölsäure in Leder 60,0%

Auch hier ist der Einfluß der Oberfläche gut zu sehen, trotzdem liegt dieser Wert für die Abnahme der Ölsäure im Leder noch relativ hoch. Durch den Einfluß des pH-Wertes zeigt sich auch hier im sauren Gebiet der höchste noch vorhandene Wert für die durch Extraktion bestimmbare Ölsäure.

Noch eindeutiger ist das Verhalten der Linolsäure, die bei allen Ansätzen noch nach 3 Monaten in meßbarer Konzentration vorlag. Zwar tritt der Einfluß der Lederoberfläche hier nicht so deutlich hervor, insgesamt zeigt sich aber eine schwächere Reaktionsfähigkeit auch dieser doch an sich sehr leicht oxydierbaren Säure. Der Einfluß des pH-Wertes ist besonders wieder bei dem Versuch Sand (sauer) zu bemerken, bei dem der Wert — wie auch in den meisten vorangegangenen Versuchen — den geringsten Umsatz zeigt. Dagegen ist hier zwischen Sand (neutral) und Sand (sauer) kein Unterschied festzustellen. Eine klare Aussage ist bei diesen Ansätzen über das Verhalten der Palmitoleinsäure zu machen, die als dritte ungesättigte Säure in dem Ausgangsgemisch vorlag. Bei allen Versuchen zeigte sich eine Abnahme, die bei Leder wieder am stärksten war. In diesem Gemisch ist die Menge dieser Säure so groß, daß die möglichen Fehler weit gedrückt werden konnten. Wichtigstes Spaltprodukt war hier wieder die Azelainsäure, die bereits im Ausgangsgemisch vorlag, und deren Ansteigen durch den Zerfall der drei genannten ungesättigten Fettsäuren hervorgerufen wurde. Trotzdem fällt hier beim Ansatz im Leder auf, daß die Azelainsäuremenge wiederum nicht in stärkerem Maße zunimmt, wie das aus dem Zerfall aller ungesättigten Säuren zu erwarten wäre. Die Pelargonsäure konnte schon nach 3 Wochen nachgewiesen werden. Sie verstärkt sich nach 3 Monaten noch deutlich. Die gesättigten Fettsäuren, die hier bereits von der Caprinsäure bis zur Stearinsäure im Gemisch vorhanden waren, blieben - von technischen und Meß-Ungenauigkeiten abgesehen - konstant.

Die niederen Fettsäuren, die nicht im Ausgangsgemisch vorhanden waren, traten nach 3 Wochen auf. Dabei zeigte sich wieder, daß bei den Ansätzen Sand (alkalisch) und im Leder die meisten kleineren Spaltprodukte entstanden sind. Bei den höheren Fettsäuren waren vor allen Dingen die gemessenen Peaks der  $CL > i,0$  wichtig, die bei Sand (neutral) und Leder schon nach 3 Wochen Messungen zuließen und die sich nach 3 Monaten noch verstärkten.

## e) Linolensäure.

Die Versuche mit der Linolensäure sollten möglichst nahe an die Verhältnisse in Tranen heranführen, bei denen noch höhere ungesättigte Säuren vorhanden sind. Hierbei interessierte vor allem die Frage, wie lange die Linol- und die Linolensäure noch nach dem Aufbringen auf die beiden Trägersubstanzen nachweisbar waren. Erwartungsgemäß konnten die Linol- und die Linolensäure nur bei dem Versuch in Sand noch nach 5 Tagen gemessen werden, während der Oberflächeneinfluß des Leders so stark war, daß nur noch bei der sofortigen Extraktion eine Messung dieser beiden Säuren möglich war. Die

Ölsäure kam nur in geringer Konzentration vor, zeigte aber trotzdem insgesamt eine Abnahme. Interessant ist hier das Auftreten der Palmitoleinsäure, die im Ausgangsgemisch nicht vorhanden war. Sie zeigt bei Sand ein Ansteigen der Konzentration bis zu 3 Wochen, um dann wieder abzufallen. Daß diese Reaktion unmittelbar mit dem Zerfall der Linolensäure und Linolsäure zusammenhängt, tritt bei dem Versuch Leder klar hervor, bei dem das Auftreten der beiden wichtigsten Säuren des Ausgangsproduktes -wie bereits erwähnt — nur noch bei der sofortigen Extraktion festgestellt werden konnte. Parallel dazu fand bei der Palmitoleinsäure eine Peak-Vergrößerung auf dem Gaschromatogramm nur bis zu 5 Tagen statt. Dann fiel die Konzentration wieder stark ab.

Auch die Azelainsäure, die Aufschluß über die Art des Zerfalls geben kann, trat bei dem Versuch in Sand und dem Versuch in Leder schon bei dem sofort nach dem Abdampfen des Lösungsmittels extrahierten Fettanteil im Chromatogramm auf. Über die gesamte Versuchszeit zeigte sich dann ein Anstieg dieser Azelainsäure. Die neu entstandenen niederen Fettsäuren konnten nur durch sehr kleine Peaks festgestellt werden und spielen hierbei dementsprechend nur eine untergeordnete Rolle.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Versuche, durch quantitatives Arbeiten den gebundenen Fettsäureanteil zu bestimmen, haben gezeigt, daß aus der Gewichts-differenz der einzelnen Auswaagen des sofort extrahierten Fettstoffes und der Fettmenge, die nach 3 Monaten noch extrahiert werden konnte, keine klaren Aussagen zu erhalten sind. Nur bei der Linolensäure im Leder trat insgesamt eine Abnahme der extrahierbaren Substanz auf. Dagegen konnten bei den Versuchen in Sand keinerlei Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden, obwohl die Beschaffenheit des Sandes bei der Linolensäure nach der Extraktion noch anzeigte, daß noch Reste von verfestigenden Stoffen im Sand zurückgeblieben waren. Der Versuch, dieses „gebundene Fett“ mit Hilfe der Alkali-Methode zu lösen und gaschromatographisch zu bestimmen, brachte durch die nur sehr geringe Menge auch bei der Linolensäure keine auswertbaren Ergebnisse. Es wurden insgesamt nur niedrige Fettsäuren festgestellt, die vom Gaschromatographen nicht mehr aufgetrennt werden konnten. Es handelt sich dabei in der Hauptsache um Produkte, die durch Anlagerung von Sauerstoff verändert wurden und die im Gaschromatographen durch die eingeführten reaktionsfähigeren Gruppen weiteren Reaktionen unterliegen. Bei den Untersuchungen des Verhaltens der Ölsäure, die einmal in freier Form und zum anderen als Mono-, Di- und Tri-glycerid eingesetzt wurde, hat sich grundsätzlich folgendes gezeigt:

Sofort nach der Aufbringung auf eine Trägersubstanz mit einer größeren Oberfläche beginnt sich die Ölsäure zu verändern. Die bei einer Autoxidation dieser Säure entstehenden Bruchstücke Azelainsäure und Pelargonsäure konnten innerhalb der Versuchszeit nachgewiesen werden. Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt hauptsächlich von 4 Faktoren ab: von der Oberflächengröße der Trägersubstanz, von der Anwesenheit reaktionsfähiger Agenzien (z. B. Linolsäure), davon, ob die Säure in freier oder in an Glycerin gebundener (veresteter) Form vorliegt und vom pH-Wert der Trägersubstanz. Die Versuche haben ganz klar ergeben, daß die Leder durch ihre sehr große Oberfläche die Reaktionen der Fettsäuren außerordentlich beschleunigen. Die Abnahme der Ölsäure war bei den Versuchen sowohl beim Einsatz der freien als auch der veresterten Säure am stärksten. Der pH-Wert spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle, obwohl gegenüber der Reaktion im neutralen Gebiet, die in ihrer Intensität der Umsetzung im Leder am nächsten kam, die Reaktion bei pH 8,5 wenig und bei pH 2,5 doch stärker gedrosselt war.

Durch den Einsatz der reinen Ölsäure konnte gezeigt werden, daß die Reaktion der Ölsäure bedeutend langsamer verläuft, da hier der in den anderen Fettstoffen vorhandene Kettenstarter — die Linolsäure — fehlte. Wie sehr die Oxydation der Ölsäure davon abhängig ist, haben die Versuche mit Monoolein (Säurezahl 0,1), Diolein (Säurezahl 3,2) und Trio-lein (Säurezahl 2,3) gezeigt. Dabei wird

mit zunehmender Bindung der Ölsäure an das Glycerin die Reaktionsfreudigkeit der Ölsäure geringer. Bei unseren Substanzen ist aber eine unterschiedliche Menge an Linolsäure vorhanden gewesen. So ist die Reaktionsfähigkeit der Ölsäure in freier Form nur mit dem Triolein direkt zu vergleichen, da hier das Verhältnis von Ölsäure zu Linolsäure 4 : 1 betragen hat, nach der Methode, die bei uns ausgemessen wurde. Beim Monoolein fand eine langsamere Umsetzung statt, obwohl das Verhältnis Ölsäure zu Linolsäure hier 1,7 : 1 betrug. Das Diolein fällt aus dieser Reihe völlig heraus. Hier ist das Verhältnis 1 : 1 und damit die Reaktion wohl um so vieles verstärkt, daß die Hemmung durch die Bindung der Ölsäure praktisch vernachlässigt werden könnte. Sehr wichtig für die Betrachtung des Reaktionsablaufes waren die entstandenen Folgeprodukte. Dabei konnte hier neben dem Nachweis von Azelain- und Pelargonsäure durch Vergleichssubstanzen auch ein Auftreten von Fettsäuren mit niedriger und auch mit höherer Kohlenstoffzahl, als sie bei den Fettsäuren im ursprünglichen Gemisch vorhanden waren, festgestellt werden.

Die insgesamt am schnellsten verlaufenden Reaktionen waren naturgemäß bei der Linolensäure (85%ig) festzustellen, die auch noch Linolsäure im Gemisch mit enthielt. So konnte im Leder schon nach 5 Tagen keine der beiden Komponenten mehr nachgewiesen werden. Im Sand waren nach 5 Tagen noch beide Säuren in einer meßbaren Menge vorhanden. Die Azelainsäure, die bereits im Ausgangsgemisch bei dieser Linolensäure in geringer Konzentration enthalten war, verstärkt sich über die gesamte Versuchszeit.

#### 4. Untersuchungen über Fettausschläge

Aus der Literatur über die Lederschäden durch Fettstoffe geht hervor, daß es einmal die sog. Fettausschläge sein können, die sich in Form eines leichten weißlichen Anfluges oder als weißer Belag auf dem Leder zeigen und zum anderen um Tranausharzen, die sich als harzige, klebrige, flache oder rundlich tropfenförmige Ausscheidungen auf dem Leder zeigen 1). Die Fettausschläge, die besonders auf Chromleder auftreten, werden von vielen Autoren auf Fettsäuren zurückgeführt, die sowohl aus dem Lederfettungsmittel als aus dem in der Haut vorhandenen Naturfett entstanden sein könnten. Es werden dabei immer wieder die festen Fettsäuren genannt, die den Hauptanteil des Fettausschlages ausmachen sollen. Eine Erklärung für das Auftreten dieses Fettausschlages ist nach W. F a h r i o n 6) darin zu sehen, daß im Leder eine Spaltung des Fettes, das als Triglycerid eingebracht wurde, auftritt, so daß Fettsäuren frei werden. Durch Temperaturwechsel können diese Fettstoffe an die Oberfläche austreten, wobei der flüssige Anteil wieder in das Leder einziehen kann, während die festen Fettsäuren zurückbleiben und dann auskristallisieren. In weiteren Arbeiten sind aber auch andere Bestandteile in den Fettausschlägen nachgewiesen worden. Alle Autoren nannten aber als Hauptursache eben diese bereits erwähnten festen Fettsäuren.

Ein Erzeugen dieser Fettausschläge auf der Lederoberfläche läßt sich experimentell nicht in rekonstruierbarer Weise durchführen, da das Auftreten dieser Ausschläge von sehr vielen Faktoren, die nur ungenau bekannt sind, abhängen kann. Dabei spielt, auch wenn genügend feste Fettstoffe im Leder vorhanden sind, die von sich aus eine Ausschlagbildung hervorrufen könnten, die Lagerung des Leders eine sehr große Rolle, wobei Temperatur und Feuchtigkeitsschwankungen letzten Endes den Zeitpunkt dafür bestimmen dürften, wann diese Ausschläge auftreten. Da die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Versuche gezeigt hatten, daß sich ein Fettgemisch, das ungesättigte Säuren enthält, schon innerhalb relativ kurzer Zeit nach dem Aufbringen auf das Leder grundlegend verändern kann, haben wir auf Ledern unterschiedlicher Herkunft Fettausschläge auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Dabei konnten wir feststellen, daß einmal die Fettausschläge in ihren Zusammensetzungen sehr dem natürlichen Hautfett ähneln und daß zum anderen das Verhältnis der ungesättigten Komponenten zu denen der gesättigten festen Fettsäuren gegenüber dem Verhältnis, wie es in den üblichen Lederfettungsmitteln (Spermöl, Tran, Klauenöl) vorliegt, sehr

zu Gunsten der festen (gesättigten) Säuren verschoben war. In den meisten Fettausschlägen konnte auch die sehr harte und spröde Azelainsäure nachgewiesen werden.

Damit und aus den Ergebnissen unserer Gesamtuntersuchung läßt sich schließen, daß ein Fettausschlag durch die Verschiebung der Zusammensetzung des auf das Leder aufgetragenen Fettes durch Autoxidation entsteht. Das heißt also, daß die ungesättigten weichen Komponenten verringert werden, während die gesättigten Fettsäuren keine Veränderung erfahren. Dazu kommt, daß z. T. aus den ungesättigten Fettsäuren Zerfallsprodukte — wie die Azelainsäure — entstehen, die ihrerseits auch wieder zur Verhärtung des gesamten Fettgemisches beitragen. Verstärkt wurde die Ausschlagbildung in den meisten von uns untersuchten Fällen dadurch, daß natürliches Hautfett in den Ledern vorhanden war, das von sich aus schon eine für einen Fettausschlag geeignetere Konsistenz und Zusammensetzung hat. Bei den Untersuchungen von Ledern, die Fettausschläge zeigten, wurde jeweils der Fettausschlag nach dem vorsichtigen Ablösen von der Oberfläche mit entfetteter Watte und zum anderen das Gesamtleder auf die Fettsäurezusammensetzung untersucht. Dabei wurde wieder die jeweils in diesen Fetten enthaltene Palmitinsäure als Meßstandard verwendet. Das heißt, die unter dem Palmitinsäurepeak gemessene Fläche wurde = 100 gesetzt, so daß alle anderen Fettsäuren je nach der Fläche der jeweiligen Peaks dazu ins Verhältnis gesetzt werden konnten. Die in Tabelle 4 angegebenen Beispiele zeigen diese festgestellte Zusammensetzung einmal des Gesamtfettes und zum anderen des Fettausschlages und zwar sowohl bei Ziegenleder als auch bei Rindleder. Die Vergleichszahlen zeigen sehr deutlich, daß die bei Normaltemperaturen flüssigen Fettsäuren, zu denen in der Hauptsache die Ölsäure und daneben auch die Linolsäure gezählt werden sollen, in den Fettausschlägen, die gesondert gewonnen wurden, im Vergleich zu den festen Fettsäuren mit den Hauptvertretern Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure in verhältnismäßig geringem Anteil vorliegen. Eine Ausnahme bildet hier die Palmitoleinsäure, die bei dem Fettausschlag des Ziegenleders anteilmäßig in größerer Menge vorliegt.

Tabelle 4

## Untersuchungen über Fettausschläge

		Ziegenleder Gesamtfett	Ziegenleder Fettausschlag	Rindleder (Chromgerbung) Gesamtfett	Rindleder (Chromgerbung) Fettausschlag	Rindleder (komb. Gerbung) Fettausschlag
Caprinsäure	(F. 31,4°C)	3,6	5,2	-	-	12,1
Laurinsäure	(F. 43,5°C)	10,5	14,3	2,2	-	9,1
Myristinsäure	(F. 58,0°C)	14,1	145,5	48,7	34,4	48,5
Palmitinsäure	(F. 62,5°C)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Palmitoleinsäure	(F. 1,0°C)	50,3	270,0	45,8	19,8	48,5
Stearinsäure	(F. 69,3°C)	31,9	32,6	21,3	45,8	124,2
Ölsäure	(F. 14,0°C)	344,6	52,4	78,7	19,8	63,6
Linolsäure	(F. -5° C)	121,9	23,1	4,7	2,6	63,6
Arachinsäure	(F. 75° C)	14,9	79,3	30,5	8,4	6,1

## 5. Untersuchungen über die Unterscheidung von Naturfett und bei der Lederfettung eingebrachten Fettstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Untersuchungen zur Beantwortung der Frage durchgeführt, ob es möglich ist, mit Hilfe von gaschromatographischen Untersuchungen eine Feststellung zu treffen, ob ein Leder im Zwischenzustand der Bearbeitung (Wet-blue-Zustand oder Crust-Zustand) eine zusätzliche Fettung erfahren hat oder nicht. Diese Frage spielt heute oft für die zolltarifliche Einteilung eingeführter Leder eine wichtige Rolle, da viele Leder im Halbfertigzustand eingeführt werden und die Zuordnung zu „nur gegerbten“, oder „zugerichteten“ Ledern u. a. davon abhängig ist, ob sie schon eine Fettung erfahren haben oder nicht. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß viele Leder, die nach

Gewicht gehandelt werden, mit Fettstoffen zusätzlich beschwert worden sind, woraus sich die wichtige Frage ergab, ob man mit Hilfe von analytischen, speziell gaschromatographischen Untersuchungen feststellen kann, ob ein Leder nur Naturfett enthält oder aber ob zusätzlich Fettstoffe eingebracht worden sind. Bei Untersuchungen von Rindhautfetten aus dem Unterhautbindegewebe und aus der Haut selbst zeigte sich bereits ein sehr deutlicher Unterschied zwischen diesen beiden Fettproben, da im Unterhautfett sowohl die Caprinsäure wie auch die Laurinsäure völlig fehlen und die Anteile an Myristinsäure bedeutend geringer sind als im Fett, das aus der Haut selbst gewonnen worden ist. Dafür weist dieses Unterhautbindegewebsfett meist einen etwas höheren Anteil an Ölsäure auf. An Proben, die aus Rindhäuten im konservierten und im Fertiglederzustand an jeweils angrenzenden Stellen entnommen worden sind, wurden nach der Extraktion der Fette und der entsprechenden Aufarbeitung die Methyl ester im Gaschromatographen untersucht, um festzustellen, inwieweit durch die Arbeitsgänge während der Lederherstellung die Fettsäurezusammensetzung verändert wird. Dabei ergaben sich die folgenden Werte:

	Rohhaut	Fertigleder
Caprinsäure	15,0	6,2
Laurinsäure	6,6	18,4
Myristinsäure	45,0	35,6
Palmitinsäure	100,0	100,0
Palmitoleinsäure	45,2	68,4
Stearinsäure	26,5	25,2
Ölsäure	91,5	289,2
Linolsäure	13,0	57,1
Arachinsäure	—	7,9

Diese Mittelwerte aus verschiedenen Untersuchungen zeigen, daß die deutlichsten Veränderungen in der Fettsäurezusammensetzung vor allen Dingen bei den ungesättigten Fettsäuren auftreten. Die Palmitoleinsäure — und besonders die ölsäureanteile wie aber auch die Linolsäure — nehmen durch die Fettung mit üblichen Lederfettungsmitteln sehr stark zu. Dazu wurden dann weiterhin Rindleder, die aus dem Ausland eingeführt worden sind, im Zustand nach der Chromgerbung (Wet-blue) und als sog. Crustleder untersucht, wobei als Vergleich Fertigleder der verschiedensten Herstellungsverfahren mit geprüft wurden. Bei dem Vergleich der drei vorgenannten ungesättigten Fettsäuren (Palmitoleinsäure, Ölsäure und Linolsäure) wurden folgende Werte erhalten:

Mittelwerte Palmitolein- Ölsäure Linol-

	säure	säure
--	-------	-------

wet-blue-Leder (ungefettet) 21 95 9

crust-Leder (gefettet) 47 165 20

Auch hier hat man eine Vergrößerung der Mengen an ungesättigten Fettsäuren feststellen können beim Übergang von wet-blue zu crust-Leder. Diese Untersuchungen haben auf Grund der Anzahl und der Möglichkeiten, die gegeben waren, mehr einen Hinweis - Charakter als einen endgültigen Beweiswert, da die Fettungsmittel, die bei der Lederherstellung eingesetzt werden, vor allen Dingen in den letzten Jahren z. T. einem erheblichen Wandel unterlegen sind, wobei die synthetischen Fette doch mehr in den Vordergrund treten. Hier könnten dann Untersuchungen der extrahierten Fettstoffe mit Hilfe der IR-Spektroskopie bei Vergleichsprüfungen Hinweise dafür geben, ob nur Naturfett mit der möglichen Abwandlung während des Verarbeitungsprozesses oder aber zusätzliche Fettstoffe synthetischer Art vorliegen.

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die uns über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen gewährte wertvolle finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken

wir Frau Schollkopf für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen und praktischen Gerbversuche.

## Literaturangaben

- 1) Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin 1967.
- 2) Verlag Chapman and Hall 1964.
- 3) H. P. Kaufmann, Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer - Verlag, Berlin 1958.
- 4) J. Lipid Research, January 1960.
- 5) John S. O'Brien, Georg Rouser, Analytical Biochemistry 7, 288-296 (1964).
- 6) W. Fahrion, Chem. Umschau 1917, 29.

---

## Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Lederpruefung](#), [Lederfehler](#), [Fettung](#), [Sonderdrucke](#)

---

## Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

## Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

---

[www.Lederpedia.de](#) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege,

# Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

---

From: <https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link: [https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/129\\_gaschromatographische\\_untersuchungen\\_ueber\\_natuerliche\\_lederfettungsmittel\\_ihre\\_veraenderungen\\_im\\_leder\\_und\\_ihren\\_einfluss\\_auf\\_bestimmte\\_lederfehler](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/129_gaschromatographische_untersuchungen_ueber_natuerliche_lederfettungsmittel_ihre_veraenderungen_im_leder_und_ihren_einfluss_auf_bestimmte_lederfehler)

Last update: 2019/05/02 11:33

