CHEMISCHE UMSCHAU

auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze
(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Zentral-Organ für die Industrien der Speise- u. der technischen Fette u. Oele, der Mineralöle u. Schmiermittel, des Stearins u. Glycerins, der Kerzen, der Seifen, der Firnisse u. Lacke.

Organ der wissenschaftl. Zentralstelle für Oel- u. Fettforschung (e.V.) Berlin.

Alle die Schriftleitung betreffenden Mitteilungen an Dr. W. Fahrion, Feuerbach-Stuttgart, alle den Bezug und die Anzeigen betreffenden Zuschriften an den Verlag der Chemischen Umschau, Stuttgart, Friedrichstr. 4, erbeten. Nachdruck nur mit Genehmigung der Schriftleitung gestattet.

XXVIII. Jahrgang.

Stuttgart, erstes Februarheft 1921.

Heft 3.

Ueber Selbstzersetzung von Linoxyn.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Berlin-Wilmersdorf.

Auch M. Wegner (diese Z. 27, 228) konnte auf Grund eigener Beobachtungen die Selbstzersetzung von Linoxyn bestätigen. Er meint freilich, es lägen für die Annahme des Zerfalls keine Beweise vor. Dies ist aber irrig. Auf die erhebliche Vermehrung der wasserlöslichen Fettsäuren bei der Analyse nach Fahrion habe ich schon (diese Z. 27, 174 und 191) hingewiesen. Die Linoxynanalysen von P. Becker (Seifensiederztg. 43, Nr. 17, 1916, Sonderabdruck) lassen Ähnliches, wenn auch freilich nur im Anfangsstadium, erkennen. Für Linoxynsorten, die längere Zeit ohne Berieselung hingen, gibt er für die wasserlöslichen Fettsäuren als Werte 14,1%, 8,64%, 13,24%, 10% und 8,44%, während er dagegen für 9 Analysen von nicht gelagertem Linoxyn siebenmal Zahlen zwischen 8,09 und 8,93% und für die beiden restlichen 9,63 und 9,83% gefunden hat. Von Erweichung des Oeles konnte natürlich keine Rede sein, da erstens Becker solches nicht mitteilt, also nicht bemerkt hat, und weil zweitens der Prozentsatz an oxydierten wasserlöslichen Fettsäuren noch recht niedrig ist, aber die ersten Anzeichen dafür sind doch unverkennbar. Weiter bieten die Beobachtungen von W. F. Reid (Journ. Soc. Chem. Ind. 13, 1021, 1894), die ich als bekannt voraussetzte, eine hinreichende Stütze. Reid hatte ein Linoxyn im Jahre 1894 vor sich, welches 1878 erzeugt war und durch Zerfall im Laufe der Zeit in eine viskose, halbfüssige Masse, deren Farbe dunkler als das Ausgangslinoxyn war, übergegangen war. Als weitere Eigenschaften führt er die vollständige Löslichkeit in Alkohol,

die ganz im Gegensatz zum normalen Linoxyn steht, und eine beträchtliche in Wasser an. Ueber den Verlauf des Flüssigwerdens sagt er weiter: Die an der Luft befindliche Oberfläche von Linoxyn wird nach 2 Jahren klebrig und weich, nach 3 Jahren läuft ein Teil, wenn das Stück senkrecht hängt, als dickflüssige Masse ab und nach 5 Jahren ist eine 1 cm dicke Schicht vollständig verflüssigt. Ich selbst habe bemerkt, daß die Zeitdauer für den Vorgang stark wechselnd ist, sie kann ebensogut kurz, wie lang sein und hängt ohne Zweifel von dem Oxydationszustand des Linoxyns ab. Außerdem haben die Veröffentlichungen von Ingle und Woodmansey (Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 101; Referat diese Z. 27, 141) über den in Rede stehenden Gegenstand ebenfalls Material beigebracht. Die Spaltung ist dort an Hand von Formeln erläutert. Im Gegensatz zu Reid und allen späteren Beobachtern bin ich nun der Meinung, der Zerfall des Linoxyns findet ohne Mitwirkung von Luftsauerstoff statt, müßte also auch im luftleeren Raum vor sich gehen. Ein solcher Versuch wäre allerdings noch anzustellen, wird aber unzweifelhaft gelingen, was daraus zu schließen ist, weil sich in fest verschlossenen Flaschen mit geringem Luftvorrat und ebenso unter Wasser der gleiche Vorgang vollzieht. Im Innern von Linoxynblöcken von 60 cm Höhe und noch bedeutend größeren Ausmassen an Länge und Breite hat sich erweichtes Linoxyn nach Jahresfrist vorgefunden und zwar in beträchtlichen Mengen. Luft konnte kaum dort hingedrungen sein. Aus allen diesen

Gründen habe ich von der Benennung überoxydiertes Leinöl, da solche irreführend ist, Abstand genommen und den Vorgang statt dessen als Selbstzersetzung bezeichnet. Reid erwähnt auch Linoxyn, welches aus rohem Leinöl durch Eintrocknen an der Luft gewonnen wurde, und sagt, bei diesem dauere es bedeutend länger, ehe sich der dickflüssige Zustand ein-

stelle. Weichwerden von Uviollinoxyn (A. Genthe D. R. P. 195663 und Farbenztg. 14, 1439), welches von der chemischen Fabrik in Langelsheim erzeugt worden war, habe ich nach einer Aufbewahrung von etwa 2 Jahren beobachtet. Die hellgelbe Farbe war dabei einer deutlich rotbraunen gewichen.

Margarine.

Von W. Fahrion.

Durch den Krieg hat die Margarineindustrie namentlich auch in England und Amerika einen grossen Aufschwung genommen. Es sollte daher auch die dortige Margarine-Literatur in Deutschland aufmerksam verfolgt werden. Die nachstehenden Ausführungen sind ein Auszug, zumeist in wörtlicher Uebersetzung, aus dem 13. Kapitel: **Nutritional Chemistry** eines Buches: **Margarine**. Von William Clayton, das im letzten Jahre in London erschienen ist (s. unter: Literarische Umschau).

Der gesunde erwachsene Mensch verzehrt täglich etwa 100 g Fett, sie liefern ungefähr 28% von den insgesamt notwendigen 3300 Kalorien. Um gut verdaut zu werden, darf das Fett nicht über 43° schmelzen. Hartfette wie z. B. Stearin, Smp. 50°, werden nur schwer aufgenommen, 86—91% davon passieren den Verdauungskanal unverändert, während von Schmalz und Olivenöl nur 3% nicht aufgenommen werden. Wenn man indessen die hochschmelzenden Fette mit anderen in solchem Verhältnis mischt, dass das Produkt bei etwa 30° schmilzt, so ist letzteres leicht verdaulich, so dass Butter und Margarine praktisch denselben Verdauungskoeffizienten haben. Jolles (Monatsh. Chem. 1894, 15, 147) fütterte junge Hunde unter sonst gleichen Ernährungsbedingungen mit Butter bzw. Margarine und fand, dass von ersterer 97,9—98,4%, von letzterer 97,1—97,3% verdaut wurden. Er schloss daraus, dass Butter in der Nahrung ohne Nachteil durch Margarine ersetzt werden kann. Auch Barterelli (Exp. Stat. Rec. 1899, 11, 375), Lührig (Z. Unters. 1900, 2, 769), Hulbgrén und Landergrén (Pflügers Arch. Physiol. 1901, 83, 609) zeigten, dass Margarine ebenso leicht verdaulich ist wie Butter. Ferner fand Holmes (U. St. Dep. Agric. Bull. 1919, 613), dass Oleo-

margarin zu 98,4 bzw. 96,8% verdaut wird.

Baumwollsaamenöl, ein häufiger Margarinebestandteil, wird leicht assimiliert und kann andere Oele und Fette bei chronischer Dyspepsie ersetzen (Chemist and Druggist 1899, S. 370). Die Fette der Kokosgruppe halten ebenfalls den Vergleich mit Butterfett aus (Bourot und Jean, Compt. rend. 1896, 123, 587; vgl. a. Gardner u. Fox, Biochem. J. 1919, 13, 368). Auch die gehärteten Oele sind als Margarinebestandteile geeignet. Fahrion (Chem. Umschau 1919, 26, 22) erkennt zwar ihren Wert an, hält es aber (wegen ihres hohen Stearinsäuregehaltes) noch nicht für vollständig erwiesen, dass sie eben so leicht resorbiert werden wie die übrigen Nahrungsfette. Gehärteter Waltran wurde bei Versuchen von Erlandsen, Fridricia u. Elgström (Tidskr. Kem. 1918, 15, 100) am Menschen zu 91,6—94,9% verdaut.

Das hauptsächlichste fettverdauende Organ ist die Leber (Dakin, Oxydations and Reductions in the Animal Body, London 1912), der Prozess endigt mit einer völligen Verbrennung zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Im Magen wird das Fett nur wenig verändert, lediglich ein Enzym, die „gastrische Lipase“ bewirkt eine leichte Hydrolyse (Stiles, Nutritional Physiology, 3. Aufl., Philadelphia 1918). Zwecks Spaltung in Glycerin und freie Fettsäuren muss das Fett in feiner Verteilung (Emulsion) vorhanden sein, die Spaltung wird hauptsächlich durch den Saft der Bauchspeicheldrüse und Gallenblase bewirkt. Es wird zunächst eine gewisse Menge Seife gebildet, welche das Fett emulgieren hilft.

Die Vitamine, deren Wichtigkeit neuerdings erkannt wurde, scheinen bei der Verdauung als Katalysatoren zu wirken. Es gibt wenigstens drei verschiedene Vitamine, ihre Konstitution ist unbekannt, ihre Reindarstellung