

ständen ist dabei das Verschwinden des Kristallskelettes nicht so leicht zu erkennen wie beim Campher. Bei guter Beleuchtung und mit scharfer Lupe oder schwach vergrößerndem Mikroskop ist es aber praktisch immer möglich.

In Zusammenfassung obiger Ausführungen wird also durch die genauere Berechnungsweise die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsröhrchen von ihrer bisherigen Beschränkung auf Campher als Lösungsmittel

befreit, und sie wird zu einer Methode ähnlich allgemeiner Anwendbarkeit erweitert wie die Makro-Molekulargewichtsbestimmung.

Bei der Makrobestimmung werden die bisherigen engen Temperaturgrenzen der Gefrierpunktserniedrigung, die zur Verwendung von Spezialthermometern zwingen, durch die genauere Berechnungsweise zu mit normalen Thermometern bequem meßbaren Bereichen ausgedehnt.

[A. 45.]

Zur Frage der Chemie der „natürlichen“ Antioxydantien

(Vorläufige Mitteilung)

Von Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR und Dr. H. FOX

Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.

Eingeg. 5. Mai 1939

Die neuzeitlichen Erkenntnisse über die Reaktionsabläufe beim Fettverderben zeigen eindeutig, daß dieses durch rein chemische oder biologische Ursachen ausgelöst wird und daß die stattfindenden oxydativen und autoxydativen Vorgänge durch Prooxygene begünstigt, durch Antioxygene aber verzögert werden können¹⁾.

Nach Mayne R. Coe²⁾ soll durch den Einfluß von Licht auf natürliche Photosensibilisatoren, wie Chlorophyll in pflanzlichen Ölen oder Hämoglobin und andere Pigmente in tierischen Fetten, freier Wasserstoff entstehen, der sich mit molekularem Sauerstoff (der Luft) zu einer aktiven Form des Wasserstoffsuperoxyds vereinigt. Diese Anreicherung von Wasserstoffsuperoxyd dürfte die Ursache für eine Beschleunigung des Ranzigwerdens sein, da ein Zusatz von Katalase aus Hafer, Weizenkeimlingen oder Hefe unter Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd auch das Ranzigwerden hemmt. Ähnlich wie diese Photosensibilisatoren nach ihrer Belichtung können auch Metallsuren, Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff bei Abwesenheit von Licht wirken³⁾.

Bei der näheren Beschäftigung mit Stoffen antioxygener Wirkung hat sich herausgestellt, daß zahlreiche organische Stoffverbindungen, wie z. B. Phosphorsäureester des Glykols, des Glycerins und vieler Polyglykole, in denen eine Hydroxylgruppe mit einem hochmolekularen, lipophilen Fettrest verestert ist, ferner Stoffe mit Fluorenstruktur, Alkyl- und Acylverbindungen mehrwertiger Alkohole, schließlich Monomethoxyhydrochinon, Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Maleinsäure u. a. einen mehr oder weniger hemmenden Einfluß auf die Fettoxydation ausüben. Solche Stoffe hat man unter dem Namen „künstliche“ Antioxygene zusammengefaßt.

Systematische Untersuchungen haben erkennen lassen, daß auch in Naturstoffen solche Antioxygene vorkommen und hier Fettsubstanzen vor der Oxydation schützen können. Auszüge aus Cerealiensamen, Tomaten, Salat und Rettich z. B. schützen Fettstoffe vor der nicht gewünschten Autoxydation, eine Beobachtung, deren Bedeutung aus den immer mehr sich häufenden Vorschlägen, Cerealien-samenmehl oder seine Auszüge zu verwenden, hervorgeht. Es sei an die Bestäubung leicht verderblicher Lebensmittel

mit dem Hafermehlpräparat „Avenex“ erinnert. Auch zur Imprägnierung von Verpackungswerkstoffen für fett-haltige Lebensmittel finden Hafermehl bzw. seine Auszüge Verwendung⁴⁾.

Vorzugsweise der unverseifbare Anteil pflanzlicher Öle enthält diese Antioxydantien. Das von H. E. Evans, O. H. Emerson u. Gl. A. Emerson⁵⁾ als Tocopheryl-Allophanat in Form von Kristallen isolierte Vitamin E⁶⁾ hat aber mit der antioxydativen Wirkung nicht nur nichts zu tun, sondern ist gegenüber ranzigen Fetten sogar sehr empfindlich⁶⁾. Die widersprechenden Angaben von H. S. Olcott u. O. H. Emerson⁷⁾, wonach α -, β - und γ -Tocopherole und ihre Allophanate gute Antioxydantien für Schmalz, schlechte aber für die rohen Ester der Baumwollfettsäuren abgeben und ihre antioxydative Wirkung, nicht aber ihre Vitamin-E-Wirksamkeit verlieren sollen, scheinen mit dem Reinheitsgrad der dargestellten Tocopherole im Zusammenhang zu stehen.

Ohne die Beziehungen mit der antioxydativen Wirkung aufzuklären, wurden von J. Drummond, E. Singer u. R. Mac-walter⁸⁾ als weitere Begleitstoffe im Unverseifbaren von Weizenkeimlingsöl Sitosterin, Dihydro-sitosterin, Ergosterin, Dihydro-ergosterin, Lutein und Kryptoxanthin beschrieben. P. Karrer u. J. Salomon⁹⁾ wiesen mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse β -Tritisterin und α -Tritisterin nach. O. H. Emerson, Gl. A. Emerson u. H. E. Evans¹⁰⁾ isolierten aus Baumwollsaamenöl dem Tocopherol ähnliche Alkohole als Allophanate.

Die Untersuchung dieser Verbindungen erstreckte sich in der Hauptsache nur auf ihre Vitamin E-Wirksamkeit. Die Annahme jedoch, daß die antioxydative Wirkung der unverseifbaren Ölanteile auch durch dem Tocopherol ähnliche Verbindungen verursacht sei, wurde nur von H. S. Olcott u. H. A. Mattill¹¹⁾ ausgesprochen und durch die Tatsache gestützt, daß die Anreicherung der Antioxygenkonzentrate mit den gleichen Verfahren wie die für Vitamin E-Konzentrate möglich ist; eine Trennung der Antioxydantien vom Vitamin E aber und ihre Reindarstellung, ohne Hemmung der Wirksamkeit, gelang nicht.

¹⁾ R. Conn u. R. Amsis, Ind. Engng. Chem. **29**, 952 [1937]; C. Dahle u. V. Josephson, Nat. Butter, Cheese J. **28**, 6 [1937].

²⁾ J. biol. Chemistry **118**, 319 [1936], J. Amer. chem. Soc. **59**, 1008 [1937].

³⁾ Vgl. dazu: P. Karrer, H. Fritzsch, B. H. Ringier u. H. Salomon, Helv. chim. Acta **21**, 520 [1938]; E. Fernholz, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1154 [1937]; **60**, 700 [1938]; W. John, E. Ditzel, Ph. Günther u. W. Emle, Naturwiss. **26**, 449 [1938]; P. Karrer, Helv. chim. Acta **22**, 334 [1939] sowie Grandel, diese Ztschr. **52**, 413 [1939].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1008 [1937].

⁵⁾ Biochemical J. **29**, 456 [1935].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **20**, 424 [1937].

⁷⁾ Science, New York [N.S.] **88**, 421 [1936].

⁸⁾ State University of Iowa, U.S.A., J. biol. Chemistry **90**, 141 [1931].

¹⁾ In der Zwischenzeit erschien die Abhandlung von A. Bömer u. J. Großfeld: „Allgemeine Untersuchungsmethoden für Speisefette“ (Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. IV, S. 292, Berlin, 1939, Julius Springer), in der auch die natürlichen und künstlichen Antioxydantien abgehandelt werden. Vgl. H. Schmalzfuß, H. Werner u. A. Gehrke, „Geistige Arbeit“ vom 20. 3. 1936, Marg.-Z. **29**, 31 [1936]; K. Täufel, Z. Unters. Lebensmittel **72**, 287 [1936]; H. Schweigart, Z. Vorratspflege u. Lebensmittel-forsch. **1**, 632 [1938].

²⁾ Oil and Soap **15**, 230 [1938].

³⁾ A. Tschirch u. A. Barben, Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**, 281 [1924]; J. Pritzker u. R. Jungkunz, Z. Unters. Lebensmittel **62**, 195 [1926].

Ferner verdanken wir *H. S. Olcott* u. *E. M. Bradway*¹²⁾ die Beobachtung, daß sich die Antioxygene in den Fetten der Tomaten, Karotten, Weizenkeimlinge, des Baumwollsamens, des Sesam-, Palmkern- und Erdnußöles chemisch voneinander unterscheiden.

Die Antioxydantien lassen sich als gelbe, durchsichtige, nicht kristallisierende Öle isolieren, aber nicht weiter reinigen bzw. von den begleitenden Tocopherolen trennen, ohne an Wirksamkeit einzubüßen. Diese Inhibitole¹³⁾ sind löslich in Äther, Petroläther, Methyl-, Äthylalkohol, Pyridin, Eisessig, Chloroform, Benzin, Dioxan und haben folgende Zusammensetzung:

Tabelle 1.
Zusammensetzung einiger Inhibitolkonzentrate.
(Nach *H. S. Olcott* u. *H. A. Mattill*¹⁴⁾).

Bestimmung	Weizenkeimöl	Baumwollsamöl	Palmkernöl
C	82,3 (82,5)	81,6	81,6
H	11,7 (11,4)	11,5	11,1
Mol.-Gew.	317 (379)		279,0
Jodzahl	106 (120)	10,0	170,0
Refraktion	1,5161 (1,5254)	1,5000	1,5090

Durch Reagentien, welche Hydroxylgruppen angreifen (Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid usw.), werden sie inaktiviert, ihre Unbeständigkeit in Wasser ist ebenso bezeichnend wie ihre Reduktionsfähigkeit gegenüber *Fehlingscher* Lösung und ammoniakalischer Silberlösung. Durch direkte Bromierung findet eine Anlagerung von Brom an die Lückenbindung statt und zugleich Inaktivierung. Durch Hydrierung wird die Doppelbindung jedoch nicht angegriffen, selbst nicht bei 250° und bei einem Druck von 230–280 at. Das nach dieser Behandlung noch ungesättigte Inhibitol zeigt nur eine herabgesetzte Jodzahl, die Wirksamkeit bleibt erhalten. Ozon und Perbenzoesäure heben durch Anlagerung an die Doppelbindung bzw. durch deren Sprengung die Aktivität auf.

Nach *H. S. Olcott* u. *H. A. Mattill* haben die Inhibitole charakteristische Absorptionsbanden bei 2560, 4200, 4450, 4750 Å, wobei, wie auch *T. G. Green* u. *T. P. Hilditch*¹⁵⁾ zeigten, die Ähnlichkeit mit denjenigen der Tocopherole bemerkenswert erscheint.

Zuverlässige Aussagen über die chemische Zusammensetzung dieser Inhibitolkonzentrate und ihrer wirksamen Bestandteile konnten aber bisher nicht gemacht werden. Bemerkenswert ist jedoch die Beobachtung, daß gewisse Inhibitole (Sojabohnen) einen verhältnismäßig hohen Phosphorgehalt (0,4–1,0%) zeigen, und daß die in Aceton unlöslichen Fettbestandteile, die durch Behandlung von methylalkoholischen Auszügen mit Aceton erhalten wurden und Antioxydationswirkung besitzen, phosphorhaltige Begleitsubstanzen enthalten.

Mit den Untersuchungen dieser Stoffe beschäftigen wir uns seit längerer Zeit, und zwar im Zusammenhang mit den Fragen des chemischen Aufbaues pflanzlicher Phosphatide¹⁶⁾. Diese sollen nämlich nach *G. Ch. Bunjaljan*¹⁷⁾ sowohl als Pro- als auch als Antioxydantien bei der Oxydation von Fetten wirksam sein und besonders bei Pflanzenölen die Oxydation dann hemmen, wenn diese durch anwesende Metallspuren katalytisch beschleunigt wird¹⁸⁾. Diese Beobachtung findet in unseren Untersuchungen eine Bestätigung insofern, als auch das von uns dargestellte antioxygen wirksame Konzentrat aus Hafermehl sehr große Verwandt-

schaft mit Lecithin zu haben scheint und durch Abspaltung des Lecithinrestes unwirksam wird.

Außerdem ergibt sich aus unseren bisherigen Versuchen¹⁹⁾, daß die Antioxydantien des Hafermehles ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich mit den von anderen Autoren beschriebenen natürlichen Antioxydantien aufweisen.

Zur Darstellung eines antioxygen wirksamen Konzentrates aus Hafermehl werden 1000 g Haferschleimflocken mit 2000 cm³ Petroläther 10 Tage lang bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln ausgezogen, abgepreßt, die Lösung filtriert und von den letzten Resten der Schwebstoffe durch Zentrifugieren befreit. Die klare, ölhaltige Lösung wird dann im Vakuum abgedampft, es hinterbleibt ein gelbliches bis grünes, stark antioxygen wirkendes Öl. Das Öl wird in eisgekühltem Äther gelöst und mit der fünffachen Menge eisgekühlten Acetons behandelt. Dabei fällt ein voluminöser, grauweißer Niederschlag aus, der sich nach vollständigem Verreiben des Lösungsmittels nach Rot verfärbt. Zur Reinigung wird der Niederschlag noch feucht mit Benzol aufgenommen und wieder mit Aceton gefällt; diese Umfällung wird zweimal wiederholt. Der so gewonnene Niederschlag ist öllöslich und, wie Tabelle 2 erkennen läßt, stark antioxydativ wirksam; die erhaltenen Filtrate sind unwirksam.

Tabelle 2.

Bestimmung der antioxygenen Wirksamkeit des aus Hafermehl gewonnenen ölligen Konzentrates.

Zur Bestimmung werden 40 cm³ Olivenöl mit 25 mg des Antioxygens versetzt und mit der UV-Lampe 80 min belichtet.

Reaktion	Reaktion			
	auf Ranzigkeit in belichtetem, reinem Olivenöl		auf Ranzigkeit in Olivenöl + Antioxygen	
	Zeitdauer in min bis zum Eintreten der Reaktion	Ausfall der Reaktion	Zeitdauer in min bis zum Eintreten der Reaktion	Ausfall der Reaktion
Jodstärkelösung ..	2	+	3–3,5	+
Reaktion nach <i>Fehling</i> ..	1	+	1	+
Bestimmung der Peroxydzahl = mg O ₂ in 100 g Öl	—	0,002	—	0,058

+ schwach positiv; ++ positiv.

Die so erhaltene stark antioxygen wirkende Verbindung gibt positive Eiweißreaktion (*Adamkiewicz*, *Biuret*, *Millon*, *Xanthoprotein*), reduziert *Fehlingsche* Lösung, löst sich in Benzol, Chloroform und Pyridin, zeigt jedoch bei vollständigem Entzug des Lösungsmittels durch Stehenlassen über Phosphorperoxyd abnehmende Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln. Das Phosphor-Stickstoffverhältnis (P:N-Relation) ist 1:17,5.

Im Gegensatz zu der vorstehend beschriebenen Fällung läßt sich aus einer Lösung des Haferöles in Benzol-Äther (1:4) durch Fällung mit eisgekühltem Aceton eine Verbindung erhalten, die große Ähnlichkeit mit dem von *W. Diemair*, *B. Bleyer* u. *W. Schmidt*¹⁶⁾ beschriebenen Haferphosphatid zeigt. Die so erhaltene Fällung wird zur Entfernung der Kohlenhydrate mit Wasser behandelt und die wäßrige Lösung mit Benzol ausgeschüttelt, wobei die kohlenhydratfreien Lecithine in das Benzol gehen. Die benzolige Lösung wird mit eisgekühltem Aceton gefällt und diese Umfällung zweimal wiederholt. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wird ein honigartiger, weicher und knetbarer Stoff erhalten. Seine P:N-Relation ist 1:1,5. Es sei hervorgehoben, daß durch diese Ausfällung die antioxygene Wirksamkeit aufgehoben wird und nicht mehr regeneriert werden kann. Somit scheint eine enge Beziehung der Antioxygene zu den Lecithinen zu bestehen, welche für die antioxygene Wirksamkeit von Bedeutung sein könnte.

Die Tatsache, daß die Antioxygene des Hafermehles nur in Verbindung mit größeren Lipid- und Eiweißkomplexen wirksam sind, geht auch aus dem Versuch hervor, wonach durch enzymatische Eiweißabspaltung (Pepsinverdauung) die beobachtete Aktivität des stark stickstoffhaltigen Antioxygens zerstört wird. Diese Ein-

¹⁹⁾ Über Einzelheiten dieser Untersuchungen wird an anderer Stelle demnächst berichtet werden.

¹²⁾ State University of Iowa, U.S.A., J. biol. Chemistry 93, 59, 65 [1931].

¹³⁾ „Inhibitole“ wurde von englischen Autoren als Bezeichnung für Antioxydantien gewählt.

¹⁴⁾ *H. S. Olcott* u. *H. A. Mattill*, J. biol. Chemistry 93, 59 [1931].

¹⁵⁾ J. Soc. chem. Ind. 56, T. 23 [1937].

¹⁶⁾ *B. Bleyer* u. *W. Diemair*, Biochem. Z. 235, 243 [1931], 288, 197 [1931]; *W. Diemair*, *B. Bleyer* u. *W. Schmidt*, ebenda 294, 353 [1937], 294, 348 [1937]. Vgl. *W. Halden*, „Lipide“, Handbuch d. Lebensmittelchemie, Bd. IV, Berlin 1939, J. Springer.

¹⁷⁾ Russ. Ztrbl. 2, 2977 [1937].

¹⁸⁾ *E. I. Evans*, Ind. Engng. Chem. 27, 329 [1936].

schränkungen, die von uns bisher nur an den Antioxygenen des Hafermehles gemacht werden sollen, erhalten eine weitere Bekräftigung durch die Unwirksamkeit der nach den Arbeitsvorschriften von T. G. Green u. T. P. Hilditch durch Behandlung mit Methylalkohol und nachfolgende Acetondigestion erhaltenen acetonlöslichen Anteile aus Hafermehl (vgl. Tabelle 3). Die Inaktivierung könnte im vorliegenden Fall durch die Vorbehandlung des Hafermehles mit 2%igem essigsäuren Aceton und die damit mögliche Denaturierung des Lipoidkomplexes verursacht sein.

Zur näheren Untersuchung dieser Frage wurden in der nachfolgend beschriebenen Weise verschiedene Haferöle dargestellt und auf ihre antioxygene Wirkung geprüft.

1000 g Hafermehl werden mit 1000 cm³ Aceton, dem 5 % Essig zugesetzt sind, 3 h auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgedampft und das zurückbleibende Mehl mit 3,5 l Methylalkohol 5 h auf dem Wasserbad ausgezogen. Der Auszug wird nach dem Filtrieren im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl wird nacheinander mit Petroläther und mit Aceton ausgezogen. Es bleiben beträchtliche Mengen phosphatidähnlicher Substanzen zurück.

Die petrolätherische Lösung wird mit verd. Sodalösung bis zur neutralen Reaktion des Petroläthers geschüttelt und mit Wasser zweimal nachgewaschen. Nach dem Verdunsten des Petroläthers erhält man ein dunkelgelbes Öl (I). Aus diesem Öl scheiden sich beim Stehenlassen in der Kälte geringe Mengen freier Fettsäuren kristallinisch ab (Schmp. 52–53°, Verseifungszahl 213). Die antioxygene Wirkung ist schwach (vgl. Tabelle 3). Ebenso ist das aus dem Acetonauszug durch Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Öl (II) wenig wirksam.

Tabelle 3.

Bestimmung der antioxygenen Wirksamkeit der aus Hafermehl erhaltenen öligen Auszüge.

Zur Bestimmung werden 40 cm³ Olivenöl mit 25 mg des betreffenden Auszuges versetzt und mit der UV-Lampe 30 min belichtet.

Reaktion	Reaktion			
	auf Ranzigkeit in belichtetem, reinem Olivenöl		auf Ranzigkeit in Olivenöl + Antioxygen	
	Zeitdauer in min bis zum Eintreten der Reaktion	Ausfall der Reaktion	Zeitdauer in min bis zum Eintreten der Reaktion	Ausfall der Reaktion
Jodzinkstärkelösung ..	2	+ +	5,0 4,0 3,2 4,0	+ + Öl I + + Öl II + + Öl III + + Öl IV
Bestimmung der Peroxydzahl = mg O ₂ in 100 g Öl	—	0,002	—	0,1470 Öl I 0,2040 Öl II 0,0407 Öl III 0,0872 Öl IV

Behandelt man jedoch Hafermehl mit Methylalkohol, ohne vorher mit essigsäurem Aceton zu kochen, so bekommt man in ähnlicher Weise wie oben einen öligen Auszug. Nimmt man diesen mit Petroläther auf und filtriert vom Ungelösten ab, so bleibt nach dem Abdampfen des Petroläthers ein sehr stark wirksames Öl (III). Reines Haferöl (IV), das durch Ausziehen von Hafermehl mit Petroläther gewonnen werden kann, ist noch stärker wirksam.

Demnach kann mit den herangezogenen Untersuchungsverfahren auf Ranzigkeit (Jodzinkstärke-Reaktion und Bestimmung der Peroxydzahl) eine oxydationshemmende Wirkung nur bei den Hafermehlauszügen festgestellt werden, die ohne irgendeine Vorbehandlung des Mehles unter Anwendung von Petroläther gewonnen werden (Auszug III und IV). Der Ausfall der Jodzinkstärke-Reaktion ist zwar auch bei Verwendung der Auszüge I und II wesentlich verzögert, nach unseren bisherigen Erfahrungen dürfte aber diese Tatsache kein untrügliches Zeichen für eine antioxygene Wirksamkeit sein. Es bleibt demnach die Frage offen, aus welchen Gründen sich die Antioxygene des Hafermehles in ihrem Verhalten gegenüber Chemikalien, insbes. gegenüber Alkalien (Verseifung), so wesentlich von den Antioxygenen anderer Herkunft unterscheiden.

Da die Darstellung und Reinigung der Antioxygene aus Hafermehl bisher noch nicht so weit gelungen ist, daß man eindeutige chemische Aussagen über ihre Zusammensetzung machen könnte, andererseits der Erfolg der vorgenommenen Reinigung nur durch Testierung der anfallenden Fraktionen verfolgt werden kann, haben wir die

Verfahren zur Prüfung der antioxygenen Wirkung eines Stoffes näher untersucht. Es darf angenommen werden, daß das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Antioxygene auf der geringen Empfindlichkeit der Bestimmungsmethoden beruht.

Die Untersuchung der Antioxygene auf ihre Wirksamkeit erfolgt in der Weise, daß man den Grad des durch Belichtung oder durch Sauerstoffzufuhr „künstlich“ beschleunigten Fettverderbens bestimmt. Das Verfahren beruht einmal in einer beschleunigten künstlichen Oxydation des Fettes oder Öles, zum anderen in einer genauen Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffes.

In den oben beschriebenen Versuchen wurde zur Beschleunigung des Ranzigwerdens das ultraviolette Licht benutzt und zur Messung des angelagerten Sauerstoffes die Menge sechswertigen Titans bestimmt, die durch den „peroxydischen“ Sauerstoff aus vierwertigem Titan gebildet wird²⁰⁾. Da zwischen dem Extinktionskoeffizienten der gelben Lösung des sechswertigen Titans und der Menge aktiven Sauerstoffes eine lineare Funktion besteht, kann die Farbblösung stufenphotometrisch ausgewertet werden. Der gefundene Sauerstoffwert wird in mg O₂ angegeben und als „Peroxydzahl“ bezeichnet. Die Peroxydzahl läßt sich in ähnlicher Weise nach C. H. Lea²¹⁾ durch die Menge Jod bestimmen, die aus Jodkali bei dessen Zugabe zu ranzigem Fett unter gewissen Bedingungen gebildet wird.

Die größere Schwierigkeit bei der Bestimmung der Antioxygene liegt zweifellos darin, eine gleichmäßige und wiederholbare „künstliche“ Ranzigkeit bei Fett und Öl zu erzeugen. Nach Beobachtungen von R. B. French, H. S. Olcott u. H. A. Mattill²²⁾ läßt sich die Zeitdauer der Induktionsperiode von Schweineschmalz und Lebertran bei der Sauerstoffabsorption, d. h. der Grad einer künstlich hervorgerufenen Ranzigkeit, durch Messung der Druckänderungen in einem geschlossenen System bestimmen. Ebenfalls kann man eine Verlängerung der Induktionsperiode bei Sauerstoffbelüftung und Gegenwart eines Antioxygens feststellen, wenn man nicht ein Fett oder Öl, sondern gereinigten, frisch destillierten Ölsäuremethylester mit Sauerstoff behandelt. Da durch Sauerstoffanlagerung auch hier, ähnlich wie bei tierischen und pflanzlichen Ölen, eine Peroxydbildung eintreten dürfte, wird der Sauerstoffverbrauch als ein Maß für die Ranzigkeit angenommen und daraus auf die Wirksamkeit der zugesetzten Antioxygene geschlossen. T. P. Hilditch u. J. Sleightholme²³⁾ gründeten darauf eine neue Testmethode für die Wirksamkeit der Antioxygene:

Frisch destillierter Ester von Olivenölsäure wird nach Zusatz einer gewissen Menge von Antioxygen bei 97,5 in genau vorgeschriebenen Behältnissen aus Pyrexglas mit einem gleichmäßigen, gereinigten Luftstrom durchströmt und nach einer gewissen Anzahl Stunden in einer kleinen Probe die Peroxydzahl nach C. H. Lea bestimmt.

In Anlehnung an die Arbeiten von T. P. Hilditch wurde von uns eine Apparatur verwendet, die, wie die Abbildung (S. 487) zeigt, eine gleichmäßige Belüftung des reinen Ölsäureesters mit Sauerstoff ermöglicht.

Tabelle 4.

Bestimmung des Peroxydwertes in frisch destilliertem Ölsäureäthylester nach der Belüftung mit Sauerstoff.

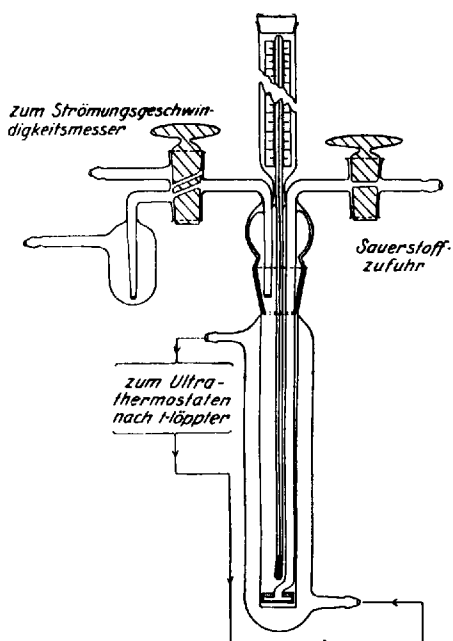
Menge des Esters in cm ³	Zeit der Belüftung in min	Temperatur in Grad	Peroxydzahl nach C. H. Lea ermittelt
15	0	93,5	0
15	30	93,5	6,96
15	60	93,5	75,16
15	90	93,5	103,16
15	120	93,5	108,58
15	150	93,5	112,46
15	180	93,5	115,43

²⁰⁾ R. Strohecker u. A. Tenner, Fette u. Seifen 44, 246 [1937].

²¹⁾ C. H. Lea, Oil and Soap 15, 230 [1938].

²²⁾ Ind. Engng. Chem. 27, 724 [1935].

²³⁾ J. Soc. chem. Ind. 51, T 39 [1932]; Thomas, ebenda 39, T 10 [1920].



Versuchsapparatur zur Überprüfung der Wirksamkeit von Antioxygenen.

Gereinigter Sauerstoff wird durch eine Glasfrittenplatte in eine 1,8 cm dicke und 5 cm hohe Schicht von frisch destilliertem Ölsäureäthylester (etwa 15 g) eingeblasen. Die Versuchslösung befindet sich in einem Glasgefäß, das mit einem Mantel versehen ist und durch Heißwasser (aus einem Ultrathermostaten) auf bestimmte Temperatur erwärmt werden kann. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs wird durch Verwendung eines genau geeichten Meßapparates in allen Versuchen gleichmäßig eingestellt. Die mit dieser Vorrichtung durch Sauerstoffanlagerung künstlich erzeugte Ranzigkeit des Ölsäureäthylesters gibt Tabelle 4 wieder.

Die Sauerstoffaufnahme erfolgt aller Wahrscheinlichkeit nach gleichmäßig, wenn auch die Ergebnisse bisher noch nicht voll befriedigen; die beobachteten Streuungen der Meßwerte beruhen wohl vorwiegend auf den Versuchsfehlern bei der Titration nach C. H. Lea.

Die Versuche bei Zugabe kleiner Mengen der oben beschriebenen Antioxygene aus Hafermehl zu Ölsäureäthylester ergaben überraschenderweise auch eine antioxygene Wirkung bei solchen Auszügen, die sich bei den Versuchen mit der UV-Lampe als unwirksam erwiesen hatten. Z. B. ergab Öl II, welches Olivenöl bei der UV-Bestrahlung vor dem Ranzigwerden nicht schützen kann, eine um 67,0% verminderte Peroxydzahl bei Ölsäureäthylester, wenn man diesen 1 h bei 93,5° mit Sauerstoff belüftet. Die anderen als wirksam erkannten Öle (III und IV) zeigen auch hier antioxygene Wirkung, die sich in derselben Größenordnung bewegt wie bei Öl II. Das unterschiedliche Verhalten der aus Hafermehl dargestellten Antioxygene in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode läßt sich vorläufig noch nicht erklären; es sei aber darauf hingewiesen, daß auch die unverseifbaren Anteile des Haferöles bei UV-bestrahltem Olivenöl keine oxydationshemmende Wirkung zeigen, den Ölsäureäthylester dagegen vor der Oxydation schützen. [A. 46.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Sommertagung vom 2.—4. Juni 1939 in Salzburg.

Staatsrat Dr. W. Schieber, Rudolstadt: „Die Verteilung der Kettenlängen in der Cellulose.“

Die gewaltige Produktionsentwicklung der deutschen Kunstseiden- und Zellwollindustrie in den vergangenen 6 Jahren des Aufbaues wäre ohne die Leistung der deutschen Celluloseindustrie nicht möglich gewesen, die nicht nur die Zellstoffherzeugung bedeutend erhöhte, sondern auch die Umstellung von Fichtenholz auf Buchenholz vollzog.

Die deutsche Zellwollindustrie fordert von sich selbst eine entscheidende Qualitätssteigerung. Nur bei entsprechender Unterstützung durch die Celluloseindustrie ist aber die Industrie der synthetischen Fasern in der Lage, ihren hohen Qualitätsvorsprung gegenüber dem Auslande aufrechtzuerhalten.

Ein analytisches Hilfsmittel, das bei der qualitativen Weiterentwicklung der Zellwolle gute Dienste geleistet hat und dessen Anwendung wahrscheinlich auch der Zellstoffindustrie Nutzen bringen wird, ist die Bestimmung des Polymerisationsgrades (im folgenden „PG“) nach Staudinger durch Viscositätsmessung in sehr verdünnter Lösung. Aus dem Schrifttum aber ist bekannt, daß die technischen Cellulosen nicht aus einheitlichen Molekülen, sondern aus einer „polymerhomologen Reihe“ aufgebaut sind. Die üblichen Molekulargewichtsbestimmungen vermitteln daher nur Durchschnittswerte. Zur vollständigen Kennzeichnung ist aber die Kenntnis der „Verteilung aller Kettenlängen“ der Cellulose von großer Bedeutung. In den wissenschaftlichen Laboratorien der Thüringischen Zellwolle A.-G., Schwarzburg, wurde von Dolmetsch und Reinecke ein Analysenverfahren ausgearbeitet, das erlaubt, in kurzer Zeit die Verteilung der verschiedenen Molekülgrößen zu ermitteln. Die Cellulose wird nach diesem Verfahren einmal durch fraktionierte Auflösung in Natronlauge in Molekülgruppen verschiedener Kettenlänge zerlegt. Bei Behandlung von Zellstoffen mit NaOH entsprechend der α -Cellulose-Bestimmung tritt zwar eine Entfernung niedermolekularer Anteile („Hemicellulosen“) ein; eine vollständige Fraktionierung der Cellulose ist jedoch auf diesem Wege nicht möglich, da sich das Lösungsvermögen der Lauge nicht so steigern läßt, daß weitere wesentliche Cellulosemengen aus dem Zellstoff herausgelöst werden; außerdem ist die Empfindlichkeit der Cellulose gegen alkalischen und oxydativen Abbau so groß, daß bedeutende Schwankungen

auftreten können und die einzelnen Fraktionen nicht unverändert erhalten bleiben. Daher wurde die zu untersuchende Cellulose durch einstündige Nitrierung mit Gemischen von H_3PO_4 , P_2O_5 und rauchender HNO_3 bei 18° in Nitrocellulose verwandelt und dadurch zwei wesentliche Vorteile gesichert: Infolge Veresterung der OH-Gruppen ist die Cellulose gegen Abbau unempfindlicher geworden und die Hygroskopizität weitgehend beseitigt; die Cellulose ist nun als Nitrat in homöopolaren Lösungsmitteln vollständig löslich. Die erhaltene Nitrocellulose läßt sich durch stufenweise Extraktion mit Gemischen von Alkohol und Essigester, deren Essigesteranteil gleichmäßig zunimmt, in Molekülgruppen, die nach Polymerisationsgraden geordnet sind, zerlegen und ermöglicht damit eine Charakteristik des Cellulosematerials in bezug auf seine Zusammensetzung aus den einzelnen Molekülgrößen. Für die einzelnen Fraktionen wird der PG nach Staudinger bestimmt und gegen die Menge der gelösten Anteile aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen Parallelversuchen ist sehr gut.

Anwendung der Methode auf Zellwolle ergab deutlich verschiedene Kettenlängendiagramme bei einer normalen Viscosezellwolle und bei zwei nach einem speziellen Viscoseverfahren gesponnenen Zellwollen, die einmal einen veredelten Zellstoff (Schwarzburg) und das andere Mal Linters als Ausgangsmaterial hatten. Die normale Viscosezellwolle aus dem üblichen Sulfitzellstoff ist i. allg. aus solchen Cellulosemolekülen aufgebaut, deren PG zwischen 150 und 500 verteilt liegen. Die Kurven der beiden letzteren Zellwollen zeigen dagegen wesentlich höhere Polymerisationsgrade, die auch mengenmäßig stärker vertreten sind; besonders interessant ist noch, daß durch die Veredelung des Zellstoffs die PG-Verteilung einer aus Linters gewonnenen Zellwolle weitgehend ähnlich wird.

Nach derselben Methode läßt sich auch eine Charakteristik der als Ausgangsmaterial benutzten Zellstoffe erhalten. Es wurden untersucht: 1. gebleichte und gebleichte Linters (99,5% α -Cellulose); 2. ein nach dem Sulfitverfahren hergestellter normaler Buchenzellstoff (86% α -Cellulose), wie er für die üblichen Viscosezellwollen verwendet wird; 3. ein nach dem Sulfitverfahren hergestellter hochviscöser Buchenzellstoff (Stockstadt) mit 90% α -Cellulose-Gehalt, wie er speziell für das Werk Schwarzburg angefertigt wird; 4. ein veredelter Sulfitzellstoff (97% α -Cellulose) aus Fichte (Uddeholm); 5. ein hochviscöser Fichtenzellstoff (97% α -Cellulose), der nach dem Verfahren des Werkes Peschelmühle veredelt wurde und als Ersatz für Linters bei der Kupfer- und Acetatseidenfabrikation Verwendung findet. Die Durchschnittspolymerisationsgrade der 5 Cellulosematerialien betragen: 1300, 850, 1100, 1200, 1200. Bestimmung der PG-Verteilung zeigt, daß den Linters die schädlichen, niederpolymeren Anteile