

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Die rhodanometrische Bestimmung linolensäurehaltiger Fette, Analyse des Leinöls.<sup>1)</sup>

(Studien auf dem Fettgebiet, 10. Mitteilung<sup>2)</sup>.)

Von Professor Dr. H. P. KAUFMANN und Dr. M. KELLER.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 20. Oktober 1928.)

Der Gedanke, die verschiedene Aktivität ungesättigter Verbindungen im Verhalten gegenüber Halogenen zu einer quantitativen Analyse von Gemischen derartiger Stoffe auf titrimetrischem Wege auszuwerten (1. Mitt.), hat in der Rhodanometrie der Fette seinen ersten Erfolg zu verzeichnen (2. Mitt.). Hier war es die Erkenntnis der partiellen Anlagerung des halogenähnlichen Rhodans an mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die zu der charakteristischen Rhodanzahl führte. Wer das gegen Wasser höchst empfindliche und sich leicht polymerisierende Rhodan kennt, wird zugeben, daß es ein gewagtes Unternehmen war, diesen Stoff in die Titrieranalyse einzuführen und ihn bei der Fettanalyse auch dem Ungeübteren in die Hand zu geben. Die Herstellung der Rhodanlösung hat mittlerweile noch Vereinfachungen erfahren [Gerber<sup>3)</sup>], siehe auch meine 8. Mitt.); sie ist mit den einfachsten Hilfsmitteln durchzuführen. Die Genauigkeit der Methode ist derjenigen der Jodzahlbestimmung ebenbürtig, teils sogar überlegen.

Die Rhodanzahl ist nicht nur als Fettkonstante wichtig, sondern vor allem deshalb, weil sie eine Möglichkeit des Einblicks in die quantitative Zusammensetzung der Fette gestattet, die bisher nur auf umständlichem präparativen Wege möglich war. Zunächst wurden Fette analysiert, die neben Ölsäure die doppelt ungesättigte Linolsäure enthalten; dies ist bei der Mehrzahl der Fette der Fall. Ein schönes Beispiel der partiellen Anlagerung des Rhodans bot weiterhin die Elaeo-stearinsäure, bei der nur eine von drei Doppelbindungen quantitativ abgesättigt wird; infolgedessen gelang es, Holzöle, die neben gesättigten Bestandteilen nur Ölsäure und Elaeo-stearinsäure enthalten, in einfachster Weise zu analysieren (4. Mitt.). Ein Beispiel, wie man die Rhodanometrie bei der Analyse eines Gemisches von drei ungesättigten Bestandteilen auswerten kann, brachten vor kurzem Steger und van Loon<sup>4)</sup>. Das Epheusamenöl und das Petersiliensamenöl enthalten als ungesättigte Säuren die Ölsäure, Linolsäure und Petroselin-säure (6:7-Ölsäure). Für letztere fanden die holländischen Forscher die Jodzahl (nach Wijs 89,8) und die

Rhodanzahl (89,5) übereinstimmend. Der Gehalt an Linolsäure konnte also aus den Gleichungen

$$100 W = 90 P + 90 O + 180 L$$

$$100 K = 90 P + 90 O + 90 L$$

$$L = 1,11 (W - K)$$

leicht errechnet werden.

W bedeutet Jodzahl nach Wijs, K ist die Rhodanzahl nach Kaufmann, O Ölsäure, P Petroselin-säure, L Linolsäure. Die Jodzahlen sind abgerundet (Ölsäure und Petroselin-säure 89,93, Linolsäure 181,14).

Weit schwieriger liegen die Verhältnisse bei der Gruppe von Fetten, die Linolensäure enthalten. Darunter befindet sich das schlechtweg wichtigste Öl, das Leinöl. Die in der Firnis- und Lackindustrie, zur Herstellung von Schmierseifen, von Linoleum, in der Fethärtung, an manchen Orten auch als Speiseöl verbrauchten Mengen Leinöl sind sehr beträchtlich. Im Jahre 1924 betrug die Weltproduktion etwa 2 740 000 t<sup>5)</sup>. 1923 führte Deutschland etwa 560 000 t Leinsaat (Weltproduktion 2,2 Millionen Tonnen) im Werte von 130 Millionen Mark ein. Die Vereinigten Staaten produzierten 1927 etwa 238 Millionen lbs. Leinöl, denen im gleichen Jahr eine Einfuhr von 0,95 Millionen lbs. gegenüberstand<sup>6)</sup>. Die Analyse dieses Öles ist also, zumal es infolge klimatischer Verschiedenheiten (Ivanow) und leichter Veränderung durch Oxydation und Polymerisation in seiner Beschaffenheit erheblich wechselt, ein technisch wichtiges Problem. Ehe wir die Frage der rhodanometrischen Prüfung des Leinöls behandeln, erscheint es nötig, die bisher bekannte Literatur kurz zu streifen.

Nachdem ältere Arbeiten<sup>7)</sup> in den ungesättigten Bestandteilen des Leinöls noch eine einheitliche Säure — „Leinölsäure“<sup>8)</sup> — angenommen hatten, bewies Hazura<sup>9)</sup> durch seine klassisch gewordene Oxydationsmethode (die sich an Arbeiten von Saytzeff<sup>10)</sup> anschließt), daß neben gesättigten Säuren ungesättigte der Reihe C<sub>18</sub> im Leinöl vorliegen: Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Bei der Oxydation entstanden aber neben der Dioxystearinsäure und der Tetraoxystearinsäure zwei Hexaoxystearinsäuren, die Linusinsäure vom Schmp. 203° und die Isolinusinsäure vom Schmp. 173°. Da auch bei der Bromierung neben einem festen Hexabromid (Schmp. 180°) ein flüssiges Hexabromid zu beobachten war, schloß Hazura auf die Gegenwart von zwei isomeren Linolensäuren: der Linolensäure (Linusinsäure bzw. Hexabromid vom

<sup>1)</sup> 2. Teil des Vortrages des einen von uns in der Fachgruppe für Fettchemie, gelegentlich der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden, 1928. Vgl. Ztschr. angew. Chem. S. 629 u. 1046.

<sup>2)</sup> Zur Erleichterung des Hinweises auf frühere Arbeiten habe ich diese nachträglich numeriert. 1. Mitt.: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 265, 32 [1925]; 2. Mitt.: ebenda 675 [1925]; 3. Mitt.: Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 17 [1926]; 4. Mitt.: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1390 [1926]; 5. Mitt.: Apoth.-Ztg. 41, 938 [1926]; 6. Mitt.: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 50 [1927]; 7. Mitt.: Ztschr. angew. Chem. 41, 19 [1928]; 8. Mitt.: Seifensieder-Ztg. 55, Nr. 35 [1928]; 9. Mitt.: Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928]. H. P. Kaufmann.

<sup>3)</sup> Seifensieder-Ztg. 55, 27 [1928].

<sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 471 [1928].

<sup>5)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 109 [1927].

<sup>6)</sup> Ebenda 35, 453 [1928].

<sup>7)</sup> Sacc, LIEBIGS Ann. 51, 213 [1844]. Schüler, ebenda 101, 252 [1857]. Süßenguth, Krit. Ztschr. f. Chem. 1865, 563; zit. nach Hazura, Monatsh. Chem. 9, 193 [1888]. Peters, Monatsh. Chem. 7, 552 [1886]. Mulder, Chemie der austrocknenden Öle, Berlin 1867. Dieff u. Reformatzky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 1211 [1887].

<sup>8)</sup> Die Bezeichnung „Leinölsäure“ findet sich im Beilsteinschen Handbuch (4. Aufl., Bd. 2, 496 [1920]) als gleichbedeutend mit Linolsäure. Sie hat nur historisches Interesse.

<sup>9)</sup> Monatsh. Chem. 7, 216, 637 [1886]; 8, 147, 260 [1887]; 9, 180 [1888].

<sup>10)</sup> Journ. prakt. Chem. 31, 541 [1885]; 33, 300 [1886]; 34, 304 [1887]; 39, 334 [1889].

Schmp. 180° liefernd) und der Isolinolensäure (Isolinolensäure bzw. flüssiges Hexabromid liefernd). Auf Grund der Menge der Oxydations- und Bromierungsprodukte schätzte Hazura die Zusammensetzung der flüssigen Säuren auf 5% Ölsäure, 15% Linolsäure und 65% Linolensäure. Daß diese Werte sehr ungenau sein müssen, erkennt man schon daran, daß sie eine viel zu große Jodzahl ergeben. Darauf wies Fahrion<sup>11)</sup> hin, der den Anteil der gesättigten Säuren genauer bestimmte (rechnerisch aus der Jodzahl des Öles, der flüssigen Säuren und der Menge der letzteren, weiterhin durch ihre Abtrennung nach Varrentrapp, schließlich durch Beseitigung der ungesättigten Säuren durch Oxydation); er fand ihn zu 8–9%. Aus Oxydationsversuchen folgte er einen Prozentgehalt von 15–20% Ölsäure. Diese Werte liefern unter Zuhilfenahme der Jodzahl schätzungsweise 25–35% Linolsäure und 35–45% Linolensäure. Von letzterer ließen sich als Hexabromid nur 11% erhalten, der Rest wurde als Isolinolensäure angesprochen. Später hat sich Fahrion<sup>12)</sup> der Ansicht Rollets (siehe unten) angeschlossen, wonach nur eine Linolensäure existiert, die bei der Bromierung isomere Derivate liefert. Hehner und Mitchell<sup>13)</sup> studierten die Bromderivate des Leinöls und fanden 20–30% der Leinölfettsäuren als festes Hexabromid vom Schmp. 180–181°. Sie entbromten das Hexabromid mit alkoholischem Alkali sowie (gleich Hazura) mit Zink und Salzsäure. Die erhaltene Linolensäure war unrein und zeigte die Jodzahl 241,8. Bei nochmaliger Bromierung bildete sich nur eine geringe Menge festes Hexabromid zurück. Fokin<sup>14)</sup> widerlegt die Ansicht von Reformatzky, daß die Bromprodukte durch Substitution von Brom und Anlagerung von Bromwasserstoff entstanden sind. Er nimmt im Leinöl 22–25% Linolensäure und 5% feste Fettsäuren an.

Es folgen nun die wichtigen Arbeiten von Erdmann, Bedford und Raspe<sup>15)</sup>, die Aufklärung über die Struktur der Linolensäure brachten. Aus den Ergebnissen der Ozonspaltung wurde die Formel einer Octodekatrien-(9,12,15)-säure(1)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$  geschlossen. Dieses Ergebnis erfuhr von anderer Seite<sup>16)</sup> eine Bestätigung; bei der Reduktion entsteht Stearinsäure<sup>17)</sup>. Um die Linolensäure zu isolieren, fällte Erdmann das feste Hexabromid und entbromte dieses mit Zink in Alkohol. Das Reaktionsprodukt lieferte jedoch bei erneuter Bromierung nur knapp ein Viertel des Hexabromids zurück, daneben entstand ein flüssiges Tetrabromid. Da eingehende Versuche bewiesen, daß die entbromte Säure die Zusammensetzung der Linolensäure hatte, schloß Erdmann auf die Bildung einer isomeren Linolensäure bei der Entbromung. Die das feste Hexabromid liefernde Säure, die also in natürlichem Leinöl vertreten ist, nannte er  $\alpha$ -Linolensäure, die künstlich (durch Isomerisation bei der Entbromung) entstandene  $\beta$ -Linolensäure. Diese Isomerieverhältnisse sind Gegenstand einer scharfen Auseinandersetzung zwischen Erdmann<sup>18)</sup> und Rollet<sup>19)</sup> gewesen. Letzterer bestreitet den Nachweis jeder Isomerie, indem er sowohl verschiedene Bromierungsprodukte als auch Oxydationsprodukte als bei der Gewinnung erst entstanden bezeichnet. Diese Auffassung glaubt Erdmann<sup>20)</sup> später dadurch endgültig widerlegt zu haben, daß er reine  $\alpha$ -Linolensäure durch fraktionierte Kristallisation der Zinksalze der flüssigen Säuren des Leinöls aus Alkohol herstellt und aus

letzterer bei der Bromierung fast die theoretische Ausbeute an festem Hexabromid erhält.

Um einen Einblick in die Mengenverhältnisse zu erhalten, trennte Erdmann die gesättigten Säuren und die Ölsäure nach Farnsteiner mit Hilfe der Bariumsalmethode ab, führte die Linolsäure und Linolensäure in die Äthylester über und bestimmte die Menge des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffs. Aus der so erhaltenen „Wasserstoffzahl“ wird auf ein Verhältnis von Linolsäure zu Linolensäure wie 2,88 : 1 geschlossen, entsprechend 22% Linolensäure im Leinöl. Da aus den gesamten Leinölfettsäuren direkt 16,7% Linolensäure als festes Hexabromid fällbar sind, so schließt Erdmann, daß im Leinöl im wesentlichen, wenn nicht ausschließlich, die  $\alpha$ -Linolensäure vorhanden ist. Nun setzten zwar neuere Verfahren zur Hexabromid-Bestimmung den Prozentsatz an  $\alpha$ -Linolensäure fast gleich dem von Erdmann auf Grund der Wasserstoffzahl angenommenen (etwa 18–22%), aber trotzdem ist der Rückschluß Erdmanns nicht beweisend. Denn nach seiner Arbeitsweise läßt sich die Ölsäure nicht quantitativ entfernen und auch die gesättigten Bestandteile waren ohne Zweifel noch in geringen Mengen vorhanden. Der angegebenen Wasserstoffzahl von 1,4561 würde eine Jodzahl von etwa 200 der freien Säuren (Linolsäure + Linolensäure) entsprechen; dieser Wert ist zu klein, werden doch für das Gemisch der gesamten flüssigen Säuren schon höhere Jodzahlen gefunden. Aus der zu kleinen Wasserstoffzahl errechnet sich naturgemäß ein zu geringer Gehalt an Linolensäure. Nehmen wir in dem Erdmannschen Produkt nur einige Prozent gesättigte Säuren und Ölsäure an, so verschiebt sich der Wert schon beträchtlich.

In neuerer Zeit befassen sich wichtige Arbeiten von S. Coffey<sup>21)</sup> einerseits und von Eibner und seinen Schülern andererseits mit der Frage der Zusammensetzung des Leinöls. S. Coffey legt seinen Versuchen die Einwirkung von Sauerstoff auf die ungesättigten Säuren des Leinöls zugrunde. Eine von Genthe<sup>22)</sup> angegebene Versuchsanordnung wurde in sinnreicher Weise dadurch abgeändert, daß die Absorption des Sauerstoffs von Leinöl in feinsten Verteilung bei 100° stattfindet; den Verbrauch an Sauerstoff kann man messen und die Oxydationsprodukte quantitativ bestimmen. Zahlreiche Versuche mit Leinöl und den freien Säuren ergaben konstante Werte des Sauerstoffverbrauches. Oxydationsprodukte waren Wasser, Kohlendioxyd und flüchtige Säuren (in der Hauptsache Essigsäure). Die flüchtigen Bestandteile wurden in titriertem Barytwasser aufgefangen, das gebildete Bariumcarbonat wurde gravimetrisch, die Säuren durch Zurücktitrieren bestimmt. Um Linolensäure darzustellen, versuchte Coffey die Fraktionierung der Zinksalze, konnte aber Erdmanns Angaben nicht bestätigen. Er benutzte infolgedessen das durch Entbromen des festen Hexabromids (dessen Schmp. Coffey durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig auf 185° hinaufbrachte) erzeugte Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure, dessen Gehalt an  $\alpha$ -Säure aus der Hexabromidzahl zu schließen war. Von Bedeutung ist nun, daß das bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Leinöls entstehende Kohlendioxyd allein von der  $\alpha$ -Linolensäure stammt, und zwar liefert ein Mol Linolensäure ein Mol  $\text{CO}_2$ . In dem Gemisch von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure (die festen Säuren waren nach Erdmann durch Ausfrieren in Petroläther bei  $-18^\circ$  abgetrennt worden) war also aus der Menge des bei der Oxydation gebildeten Kohlendioxyds die Menge der Linolensäure zu berechnen. Weiter zeigte es sich, daß Ölsäure bei den gegebenen Verhältnissen keinen Sauerstoff aufnahm. Der Gesamtverbrauch kam also nur auf Rechnung von Linolsäure und Linolensäure. Nachdem die von ersterer benötigte Sauerstoffmenge ermittelt und die auf Rechnung der Linolensäure kommende aus dem gebildeten Kohlendioxyd sich errechnen ließ, blieb nur die Menge der Ölsäure zu bestimmen; sie ergab sich leicht aus der Jodzahl, die ja alle ungesättigten Bestandteile erfaßt. Auf Grund dieser Versuche findet S. Coffey:

8,1 % gesättigte Säuren + Unverseifbares,  
4,5 % Glycerinrest,  
5,0 % Ölsäure,  
48,5 % Linolsäure,  
34,1 % Linolensäure.

<sup>21)</sup> Journ. chem. Soc. London 119, 1152, 1306, 1408 [1921]

<sup>22)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 19, 208 [1906].

<sup>11)</sup> Ztschr. angew. Chem. 16, 1193 [1903]; 23, 722, 1106 [1910].

<sup>12)</sup> Chemie der trocknenden Öle, Berlin 1911, 103 u. 105.

<sup>13)</sup> Analyst 23, 310 [1898]; Chem. Ztrbl. 1899, I, 381; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 6, 54 [1899].

<sup>14)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 34, 501 [1902]; Führer durch die Fettindustrie 1902, Nr. 5; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 9, 190 [1902].

<sup>15)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1324, 1334 [1909].

<sup>16)</sup> Goldsobel, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 42, 55 [1910]. Eckert, Monatsh. Chem. 38, 1 [1917].

<sup>17)</sup> Paal u. Roth erzielten das gleiche Resultat mit kolloidem Palladium und Wasserstoff; Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1541 [1903].

<sup>18)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 62, 422 [1909]; Chem. Ztrbl. 1909, II 1985.

<sup>19)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 69, 76; 70, 404 [1910].

<sup>20)</sup> Ebenda 74, 179 [1911].

Dieses Ergebnis betrachtet Coffey als durch die Angaben von J. H. Friend<sup>23)</sup> gestützt, der rechnerisch auf Grund früherer Arbeiten zu den gleichen Werten kam. Der Gehalt an Linolensäure ist also hier mit 34,1% gefunden. S. Coffey glaubt wie Erdmann, daß  $\alpha$ -Linolensäure beim Bromieren nur ein festes Hexabromid gibt. Der sich aus den obigen Analysenwerten ergebende Schluß ist aber nicht gezogen worden: da die Hexabromidzahl des Leinöls maximal 62 ist, also letzteres höchstens 22%  $\alpha$ -Linolensäure enthält, so muß die Differenz bis 34,1% durch eine isomere Linolensäure gegeben sein. Diese ist, falls die Versuche Coffeys richtig sind, in der ein flüssiges Hexabromid liefernden Isolinolensäure zu suchen.

Die jüngsten Untersuchungen von Eibner und Schmidinger<sup>24)</sup> enthalten eine quantitative Analyse des Leinöls, die sich bei der Trennung der ungesättigten Bestandteile im wesentlichen auf Bromierungs- und Entbromierungsprozesse stützt. Nach Bestimmung und Abtrennung der gesättigten Säuren werden  $\alpha$ -Linolensäure und  $\alpha$ -Linolensäure als feste Bromide gefällt (Hexa-Tetrabromid-Zahl). Das Filtrat, die flüssigen Bromide enthaltend, wird wieder entbromt und erneut bromiert. Dabei zeigte sich wiederum Bildung eines Hexabromids neben flüssigen Bromiden. Aus der Menge des ersteren wird auf eine isomere Linolensäure geschlossen, die ursprünglich ein flüssiges Hexabromid gab und bei Entbromung sich sterisch umlagerte. Aus dem Gesamtbild der Versuche Eibners und Schmidingers ergibt sich folgende Zusammensetzung des analysierten holländischen Leinöls:

$\alpha$ -Linolensäure . . . .	20,1 %
Isolinolensäure . . . .	2,7 %
$\alpha$ -Linolsäure . . . .	17,0 %
$\beta$ -Linolsäure . . . .	41,8 %
Ölsäure . . . .	4,5 %
Gesättigte Säuren . . .	8,3 %
Glycerinrest . . . .	4,1 %
Phytosterin . . . .	1,0 %
	100,0 %

Eibner bemerkt zu dieser quantitativen Bestimmung: „Von diesen Werten sind die für  $\alpha$ -Linolensäure und  $\alpha$ -Linolensäure durch quantitative Abscheidung dieser Säuren mittels des Hexabromidverfahrens bestimmt, das jetzt als quantitatives Verfahren zu bezeichnen ist. Diese Werte sind also innerhalb kleiner Fehlergrenzen zuverlässig. Im Gegensatz dazu ist der Wert für Isolinolensäure zurzeit noch ein Teilwert, weil er durch ein Verfahren erhalten ist, das einen Umrechnungsfaktor nötig macht, der zurzeit noch nicht feststeht. Durch diese Unsicherheit sind auch die Zahlen für  $\beta$ -Linolsäure und Ölsäure beeinflusst.“

Diesem Vorbehalt muß man zustimmen. Die Menge der Isolinolensäure, geschlossen aus der Hexabromidfällung des entbromten flüssigen Hexabromids, ist unsicher. Es ist leicht möglich, daß (wie bei Erdmanns Versuchen) nur ein Teil sich zu einer ein festes Hexabromid liefernden Isosäure umlagert, der Rest lösliche Bromide (sei es Tetra-, sei es Hexabromid) gibt.

Vor kurzem veröffentlichten Eibner und Brosel<sup>25)</sup> die quantitative Analyse eines Kalkutta-Leinöls, aus der zu ersehen ist, daß wesentliche Unterschiede im Kalkutta- und holländischen Leinöl vorhanden sind. Bei dieser Analyse wurden  $\alpha$ -Linolensäure,  $\alpha$ -Linolsäure, gesättigte Säuren, Unverseifbares und Glycerinrest experimentell bestimmt; im übrigen wurde die Zusammensetzung unter Anwendung des rechnerischen Verfahrens von Hehner und Mitchell ermittelt. Bemerkenswert (siehe Tabelle 6) ist einmal der erhebliche Unterschied im Prozentsatz der Ölsäure (5 bzw. 17,6%), zum anderen der hohe Prozentsatz an isomerer Linolensäure (2,8 bzw. 22,8%). Daß erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung des Leinöls vorhanden sind, beweisen Untersuchungen von S. Ivanow<sup>26)</sup>. Dieser stellte den Einfluß des Klimas auf die Zusammensetzung von Ölen fest. So hatten z. B. Lein-

öle einer Saat von Moskau Jodzahlen von 176–184 im Durchschnitt, verpflanzte man sie aber nach Taschkent, so sank die Jodzahl der aus dem dortigen Anbau erzielten Saat auf 154 bis 164, um nach neuerlicher Verpflanzung nach Moskau wiederum auf 179 bis 184 zu steigen. Es steht also fest, daß die in mittleren Breiten vorkommenden Öle höhere Jodzahlen haben als die aus südlicheren Breiten stammenden. In bezug auf Ölsäure ermittelte Ivanow bei Kalkutta-Leinölen einen Unterschied von etwa 12% bei einem Gehalt von 17% gegenüber den sonst bekannten Leinölen<sup>26a)</sup>. Diese Abhängigkeit der Zusammensetzung der Öle vom Klima erscheint uns übrigens auch für das tierische und menschliche Fett von Wichtigkeit. Ohne Kenntnis der Ergebnisse von S. Ivanow hat der eine von uns bereits vor mehreren Jahren die Analyse des Menschenfettes in Angriff genommen, geleitet von den gleichen Erwägungen. Nachdem in der Rhodanometrie der Fette ein sicheres Mittel zur Erkennung mehrfach ungesättigter Säuren gegeben ist, wird man in der Lage sein, auch geringere Schwankungen im Linolensäuregehalt zu erkennen. Das war bisher nicht möglich, da die Jodzahlen bei Gegenwart wechselnder Mengen von Ölsäure und gesättigten Säuren unzureichend sind.

Auch in bezug auf die Zusammensetzung der Glyceride erweiterten sich in jüngster Zeit unsere Kenntnisse. Nachdem Hehner und Mitchell bereits ein gebromtes Glycerid des Leinöls isolieren konnten, erkannte Davidson<sup>27)</sup> dieses als Bromid des Di- $\alpha$ -linolen-mono- $\alpha$ -linolensäure-glycerids. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Eibners Mitarbeiter Schmidinger und Widemayer<sup>28)</sup>, welcher letzterer auch ein Di- $\alpha$ -linolen-mono-ölsäure-glyceridbromid auffand. Endlich wurde von Eibner und Brosel ein Bromid des Di- $\alpha$ -linolen-mono- $\beta$ -linolensäure-glycerids (Schmp. 143–144°) angenommen. Eingehende Versuche über die bromierten Glyceride des Leinöls und einer ganzen Reihe anderer Öle stellte weiterhin H. Toms<sup>29)</sup> an. Was das Leinöl anbetrifft, so schreibt er in Übereinstimmung mit Davidson, Eibner und Schmidinger dem „unlöslichen Bromid des Leinöls“ die Zusammensetzung eines Di- $\alpha$ -linolensäure-mono- $\alpha$ -linolensäure-glyceridbromids vom Schmp. 135° zu; des weiteren isolierte er ein Produkt vom Schmp. 117°, dessen Bromgehalt auf ein Tri- $\alpha$ -linolensäure-glyceridbromid oder ein  $\alpha$ -Linolen- $\alpha$ -linolensäure-ölsäure-glyceridbromid schließen läßt.

Zusammenfassend läßt sich aus dem Gesagten erkennen, daß in der Analyse des Leinöls in jüngster Zeit erhebliche Fortschritte gemacht worden sind, daß aber die erhaltenen Ergebnisse noch nicht völlig sichergestellt sind; auch ist die Arbeitsmethode außerordentlich umständlich und zeitraubend. Erschwert wird die Erforschung der Leinöle dadurch, daß die Eigenschaften der isomeren Linolensäuren und Linolensäuren bisher noch nicht bekannt sind, da diese Säuren nicht in unveränderter Form dargestellt wurden. Obwohl das Verhalten der natürlichen Säuren gegenüber Brom und bei der Oxydation den Hinweis auf die Existenz der Isomeren in den Naturprodukten gibt, erscheint trotzdem eine absolut sichere Bestätigung dieser Tatsache erwünscht. Die Angabe von Erdmann, daß seine  $\alpha$ -Linolensäure rein ist und quantitativ ein einheitliches Hexabromid liefert, konnte leider, wie weiter unten beschrieben, nicht bestätigt werden.

### Die Rhodanometrie des Leinöls.

Bei der Anwendung der Rhodanometrie auf linolensäurehaltige Fette waren zwei Schwierigkeiten zu überwinden:

1. Es stand eine zuverlässig reine natürliche Linolensäure zur Prüfung des Verhaltens gegenüber Rhodan nicht zur Verfügung.

<sup>26a)</sup> Zitat nach Eibner, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 [1923].

<sup>27)</sup> Journ. Ind. engin. Chem. 13, 801 [1921].

<sup>28)</sup> Eibner, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 [1923]; 34, 312 [1927]; 35, 157 [1928].

<sup>29)</sup> Analyst 1924, 77; 1926, 387; 1928, 69.

<sup>23)</sup> The Chemistry of Linseed Oil, London 1917.

<sup>24)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 [1923].

<sup>25)</sup> Ebenda 35, 157 [1928].

<sup>26)</sup> Abhandlung über pflanzliche Öle, Moskau 1925.

2. Es handelt sich bei der Analyse linolensäurehaltiger Fette um die Auswertung einer Gleichung mit vier unbekannten Größen, von denen nur drei auf titrimetrischem Wege ermittelt werden können.

#### Bestimmung der gesättigten Anteile.

Die letztgenannte Schwierigkeit sei zuerst behandelt. Wenn wir soeben von einer Gleichung mit vier Unbekannten sprachen, so sind damit neben der Summe der gesättigten Säuren Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure gemeint. Es ist abgesehen von je zwei Isomeren der Linolensäure und Linolsäure. Für die Linolsäure ist diese Annahme berechtigt, da das Verhalten von linolensäurehaltigen Fetten gegenüber Rhodan auf Grund zahlreicher früherer Versuche Werte gab, die der Summe der durch Bromierung gefundenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure entsprechen. Hier ist also eine Differenz auf Grund der titrimetrisch festgelegten Rhodananlagerung nicht zu erkennen. Bei der Linolensäure ist diese Feststellung noch nicht erbracht, und wenn wir auch bei den späteren Versuchen ein verschiedenes Verhalten der Linolensäure und Isolinolensäure gegenüber Rhodan in Betracht gezogen haben, so gingen wir doch von der Annahme aus, daß bei Linolensäure die Verhältnisse analog wie bei der Linolsäure liegen; denn auch bei der bromometrischen Bestimmung zeigen sich in der Größe des Bromverbrauches keine Unterschiede.

Jodzahl, Rhodanzahl und Einwaage liefern drei Gleichungen. Es mußte also einer der vier Bestandteile auf andere Weise ermittelt werden. Eine dazu geeignete Titrationsmethode stand bisher nicht zur Verfügung. Wir mußten uns daher wohl oder übel entschließen, das titrimetrische Verfahren mit einer präparativen Methode zu vereinigen. Wir wählten die Bestimmung der gesättigten Säuren im Gemisch der von

dem Unverseifbaren befreiten Gesamtsäuren des Leinöls. Die dafür zur Verfügung stehenden Methoden sind verhältnismäßig genau und einfach durchzuführen. Wir verweisen auf eine frühere Veröffentlichung des einen von uns<sup>30)</sup>. Anfangs benutzten wir die Bleisalz-Alkohol-Methode von Twitchell, die von verschiedenen Seiten als genügend genau bezeichnet wurde (siehe beispielsweise Amherger<sup>31)</sup>), und die auch wir bei der Kontrolle mit Hilfe der Rhodanzahl (bei Fetten, die keine Linolensäure enthielten) als brauchbar fanden. Nachdem inzwischen jedoch Bertram<sup>32)</sup> eine neue Bestimmung auf anderem Wege angegeben hatte, zogen wir diese heran. Nach Bertram wird das Gemisch der gesättigten und ungesättigten Säuren vorsichtig oxydiert. Dann werden die gebildeten Oxyssäuren von den unverändert gebliebenen gesättigten Säuren durch Behandlung mit Petroläther abgetrennt und über die Magnesiumseifen gereinigt. Nach Bertrams Angaben erhält man so völlig reine gesättigte Säuren. Bei der vergleichsweisen Anwendung der Bleisalz-Alkohol-Methode und der Bertramschen Methode beobachteten wir Differenzen in Höhe von etwa 2%. Während wir unter Benutzung der Bleisalz-Alkohol-Methode bei normalen Leinölen einen Prozentgehalt von 7–9% gesättigter Säuren fanden, ergaben die Werte der Bertramschen Methode 9–11%. Bertram selbst hat im Mittel bei Leinöl 11% gesättigte Säuren gefunden. Der Einfluß der Linolensäure auf die Bleisalztrennung muß noch genauer untersucht werden.

<sup>30)</sup> H. P. Kaufmann, Ztschr. angew. Chem. 41, 1046 [1928].

<sup>31)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 431 [1927].

<sup>32)</sup> Ebenda 55, 179 [1928].

(Fortsetzung folgt.)

[A. 195.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Internationale Tagung für physikalische Chemie.

Paris, 8. bis 12. Oktober 1928.

Die französische Gesellschaft für physikalische Chemie (Société de Chimie physique) hat auf Initiative von Prof. Damjanovich eine Internationale Tagung für physikalische Chemie nach Paris einberufen. In den schönen Räumen des neuen Laboratoriums für physikalische Chemie eröffnete Prof. Jean Perrin die Tagung mit einer herzlichen Begrüßung aller Teilnehmer, besonders der aus dem Auslande. Der Vorsitz der ersten Sitzung wurde Prof. Bodenstein, Berlin, übertragen.

Prof. Horacio Damjanovich, Buenos Aires: „Betrachtungen über die physikalisch-chemische Dynamik und die chemische Inaktivität.“

Vortr. versucht als Ergänzung zum rein statistischen Vergleich allgemeine Richtlinien für einen dynamischen Vergleich physikalisch-chemischer Systeme aufzustellen, die es gestatten, eine Einteilung der Reaktionen vorzunehmen, und die ein Mittel geben, um die chemische Inaktivität zu ermitteln, vielleicht zu messen und zu einer zahlenmäßigen Festlegung der Aktivität der Katalysatoren und ihrer Änderung mit der Zeit zu kommen. Für den dynamischen Vergleich ist es zweckmäßig, Temperaturen zu wählen, die den Werten der Geschwindigkeitskonstanten entsprechen. Vortr. betrachtet die beiden Fälle, in denen die Inaktivität oder Widerstandsfähigkeit in Frage kommt oder nicht, und führt den Begriff der variablen oder Parameter der Evolution an. Er stellt Diagramme auf, als deren Achsen er Affinität, Zeit und Temperatur wählt. Für die systematische Untersuchung hat Vortr. die Thermochemie einiger langsam verlaufender Reaktionen und die chemische Kinetik einiger rasch verlaufender Reaktionen gewählt. Die Inaktivität der Edelmetalle, die Aktivitätsabnahme mikro-heterogener Katalysatoren, Aktivierung passiver Metalle und die

spektroskopische Untersuchung der Zwischenstufen. Vortr. berichtet insbesondere über Versuche über die Einwirkung von Helium auf Platin. Er setzte Platin in Entladungsröhren bei tiefen Drucken der Einwirkung von Helium aus und erhielt ein Produkt mit ganz anderen Eigenschaften, als Platin sie aufweist, das Produkt enthielt ziemlich viel Helium in ziemlich stabilem Zustand, wahrscheinlich den Hauptteil als Adsorptionsverbindung oder Gemisch dieser mit definierten Verbindungen. —

Dr. Nicola. Buenos Aires: „Versuche über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrokolloide.“

Vortr. berichtet über Versuche über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd, um die Änderungen der Aktivität der elektrokolloidalen Metalle festzustellen und diese Änderungen in Einklang mit den Schlußfolgerungen aus der chemischen Kinetik zu berechnen. Bei den verschiedenen Versuchen über die Kinetik katalytischer Reaktionen, besonders der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Katalyse, z. B. metallische Kolloide, wurden bei Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der logarithmischen Formel beträchtliche Abweichungen festgestellt, und dies gab Anlaß zu einem näheren Studium dieser physikalisch-chemischen Systeme. Bei fast allen Versuchen wurden wachsende Mengen von Elektrokolloiden (Aurosol, Platinosol, ein bestimmtes Volumen von 2%igem Perhydrol) zugesetzt. Sobald die ganze Wasserstoffsuperoxydmenge zersetzt war, wurden die Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Elektrokolloid berechnet, die verschwunden waren, dann wurde stärker konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd (20 ccm einer 10%igen Lösung) zugesetzt und so viel destilliertes Wasser, um das ursprüngliche physikalisch-chemische System wiederherzustellen. Zugleich wurde eine Menge Elektrokolloid zugesetzt, entsprechend der Menge, die bei den verschiedenen Bestimmungen verschwunden war. Jedesmal, wenn das ursprüngliche System wiederhergestellt war, wurde die kinetische Untersuchung fortgesetzt. Die Abnahme der Werte der Geschwindigkeitskonstanten beim Übergang vom ersten