

einen Zusammenhang mit den üblichen Vorstellungen der Kolloidchemie herzustellen, der, wie ich im Vorstehenden zeigte, unzutreffend ist; er zerreißt aber dadurch den Zusammenhang mit den einfachen organischen Verbindungen. Ich spreche von

großen Molekülen und zwischenmolekularen Kräften und nehme damit an, daß die Hochmolekularen das gleiche Bauprinzip wie die niedermolekularen Stoffe haben. [A. 203.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Die rhodanometrische Bestimmung linolensäurehaltiger Fette, Analyse des Leinöls.

(Studien auf dem Fettgebiet, 10. Mitteilung.)

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

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena.

(Eingeg. 20. Oktober 1928.)

(Fortsetzung aus Nr. 1, Seite 23.)

#### Anlagerung des Rhodans an Leinöl und Leinölfettsäuren.

Es war zunächst festzustellen, ob bei Leinöl und dem Gemisch der Leinölfettsäuren die Anlagerung des Rhodans zu einem scharf fixierten Endpunkt der partiellen Addition führt. Dies ist, wie aus den nachstehenden Tabellen 1—3 hervorgeht, in der Tat der Fall.

Die Ausführung der Rhodanzahlbestimmung wurde in der früher beschriebenen Weise durchgeführt. Das Untersuchungsmaterial löste man direkt in der Eisessig-Rhodan-Lösung auf, ließ mit wechselndem Überschuß verschiedene Zeiten stehen und titrierte nach rascher Zugabe von Kaliumjodidlösung (die zweckmäßig in reichlichem Überschuß und etwa 10%ig genommen wird) zurück. Bei Benutzung der vor kurzem beschriebenen neueren Art der Darstellung der Rhodanlösung (Bleirhodanid und Eisessig mit Essigsäureanhydrid entwässert) ergaben sich gegenüber der früher gebrauchten Rhodanlösung (Verwendung von  $P_2O_5$  als Trockenmittel) keine Unterschiede in den gefundenen Rhodanzahlen.

Tabelle 1.

Rhodananlagerung an Leinöl. (Straubinger Saat, J.-Z. 174,0.)

Versuchsdauer	Überschuß an $n_{10}$ -Rhodanlösung	100%	200%	300%
Std.				
8	98,0	105,0	113,2	
12	107,0	112,0	114,0	
20	113,4	114,2	113,9	
24	113,8	114,5	113,6	
30	114,0	113,7	114,2	

Tabelle 2.

Rhodananlagerung an Leinöl und Leinölfettsäuren.

(Kalkutta, J.-Z. 179,0.)

% Überschuß an $n_{10}$ -Rhodanlösung	Leinöl		Gesamtfettsäuren	
	18 Std.	24 Std.	18 Std.	24 Std.
100%	109,9	113,3	117,8	119,4
200%	—	113,5	118,4	118,8
300%	113,3	114,5	118,3	118,7

Die Untersuchung von Leinölen verschiedener Herkunft ergab folgendes Bild:

Tabelle 3.

Rhodanzahlen verschiedener Leinle.

Herkunft	J.-Z.	Rh.-Z.
Leinöl der Harburger Ölwerke, kalt gepreßt	181,2	117,7
" " " " warm gepreßt	180,4	115,7
" " " " extrahiert	179,8	118,1
" La Plata	180,1	116,7
" Kalkutta, kalt gepreßt	178,7	116,6
" " warm gepreßt	177,1	115,7
" Petersburg	180,2	118,1
" Straubinger Saat	174,0	114,0
" La Plata (Saat selbst extrahiert)	182,4	111,9
" Kalkutta	179,0	118,5

Aus obigen Werten ist zu ersehen, daß tatsächlich eine partielle und durch einen scharfen Haltepunkt ausgezeichnete Anlagerung des Rhodans stattfindet. Bei der Prüfung, welche Menge Rhodan auf Kosten der Linolensäure zu verbuchen ist, ver-

fuhrten wir zunächst derart, daß wir rechnerisch die verschiedenen Möglichkeiten — Addition des Rhodans an eine, zwei oder drei Doppelbindungen der Linolensäure — zugrunde legten, um dann in späteren Versuchen eine Möglichkeit des experimentellen Beweises anzustreben.

#### Rechnerische Auswertung der Ergebnisse der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung.

Leinsaat (La Plata) wurde mit Quarzsand zerrieben und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Öl hatte (im Mittel mehrerer Versuche) die Jodzahl 182,4 und die Rhodanzahl 111,9. Es wurde in der üblichen Weise im indifferenten Gasstrom verseift, das Unverseifbare abgetrennt und das Gemisch der erhaltenen Gesamtfettsäure untersucht: J.-Z. 191,2; Rh.-Z. 115,7. Nun trennte man nach der Bleisalz-Alkohol-Methode in der von Twitchell angegebenen Form die festen Säuren ab und stellte die innere Jodzahl der erhaltenen flüssigen Säuren fest: 210,0. Aus der Jodzahl der Gesamtfettsäuren und der inneren Jodzahl berechnet sich die Menge der gesättigten Fettsäuren G nach der Gleichung

$$(100 - G) : 100 = 191,2 : 210,0.$$

$$G = 8,95.$$

Nun wurde unter der Annahme, daß Linolensäure 1, 2 oder 3 Mol. Rhodan addiert — die Rhodanzahl also 91,23, 182,46 oder 273,70 ist —, die prozentische Zusammensetzung berechnet; bekannt ist, daß Ölsäure und Linolensäure 1 Mol. Rhodan verbrauchen.

Wir bezeichnen, da derartige Berechnungen in der Fettanalyse auf Grund der Rhodanometrie jetzt häufiger in Anwendung gebracht werden, zur übersichtlichen Abkürzung den Prozentgehalt an gesättigten Säuren mit G, den Prozentgehalt an Ölsäure mit O, den an Linolensäure mit L und den Prozentgehalt an Linolensäure mit Le (diese Abkürzung ist im Gebrauch praktischer als die Verwendung von x, y, z).

Tabelle 4.

Berechnung des Prozentgehaltes an Ölsäure (O), Linolsäure (L) und Linolensäure (Le) im Gemisch der Fettsäuren des Leinöls.

a) Angenommen, Linolensäure addiert 1 Mol Rhodan:

$$I. O + L + Le = 100 - G = 91$$

$$II. O + 2L + 3Le = \frac{100}{91} J.-Z. = 210,3$$

$$III. O + L + Le = \frac{100}{91} Rh.-Z. = 127,3$$

b) Angenommen, Linolensäure addiert 2 Mol Rhodan:

$$I. O + L + Le = 91$$

$$II. O + 2L + 3Le = 210,3$$

$$III. O + L + 2Le = 127,3$$

$$O = 8,0\% \quad L = 46,7\% \quad Le = 36,3\%$$

c) Angenommen, Linolensäure addiert 3 Mol Rhodan:

$$I. O + L + Le = 91$$

$$II. O + 2L + 3Le = 210,3$$

$$III. O + L + 3Le = 127,3$$

$$O = -10,2\% \quad L = 83,0\% \quad Le = 18,2\%.$$

Im Fall a zeigen die Gleichungen I und III für die Summe  $O + L + Le$  verschiedene Werte. Die Voraussetzungen können also nicht richtig sein. Auch könnte die Rhodanzahl des Gemisches von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure den Wert 90 nicht übersteigen, wenn letztere nur 1 Mol. Rhodan bindet. Fall c läßt 83% Linolsäure errechnen. Er ist schon deshalb unmöglich, weil die gleichzeitig bestimmte Hexabromidzahl einen Gehalt von 19%  $\alpha$ -Linolensäure sicherstellt. Überdies errechnet sich für den Gehalt an Ölsäure in allen Fällen ein negativer Wert, in denen

$$\frac{100}{90} \left( J.-Z. - \frac{Rh.-Z.}{2} \right) > 3/2 (100 - G)$$

ist. Bleibt der Fall b übrig.

Wir haben weiterhin rechnerisch untersucht, wie sich eine verschiedene Additionsfähigkeit des Rhodans an  $\alpha$ -Linolensäure und Isolinolensäure (i-Le)<sup>33)</sup> auswirkt. Die Menge der  $\alpha$ -Linolensäure, die ein festes Hexabromid liefert, ist gegeben durch die Hexabromidzahl, die Menge der Isolinolensäure, die ein flüssiges Hexabromid gibt, ist unbekannt. Es sind folgende neun Kombinationen möglich, von denen 1, 5, 9 schon behandelt sind. Es addieren:

Lfd. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
$\alpha$ -Le.	1	1	1	2	2	2	3	3	3	Mol. Rhodan
i-Le.	1	2	3	1	2	3	1	2	3	„ „

Wir übergehen die Wiedergabe der rechnerischen Durchführung dieser Möglichkeiten und fassen die Ergebnisse wie folgt zusammen: Die schon behandelten Fälle (1 und 9), Anlagerung des Rhodans an eine bzw. drei Doppelbindungen der Linolensäure, scheiden aus. Desgleichen 6 und 8, die für Ölsäure negative Werte geben. Zur Diskussion stehen des weiteren Fall 2 und 4: Anlagerung des Rhodans an eine bzw. zwei Doppelbindungen der beiden Isomeren, und endlich Fall 3 und 7: Anlagerung des Rhodans an eine und drei Doppelbindungen der Isomeren. Nach dem rein rechnerischen Verfahren müssen diese vier Fälle am obigen Beispiel unentschieden bleiben. Überrechnet man jedoch mit der gleichen Annahme die weiter unten beschriebenen Ergebnisse der Jodzähl- und Rhodanzahlbestimmung eines Gemisches von Linolensäure mit Linolsäure, so scheiden auch diese Annahmen aus. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß die beiden Isomeren gegenüber Rhodan sich gleich verhalten und zwei Mol. Rhodan addieren. (Im folgenden kurz mit 2/3-Addition bezeichnet.)

Um die Mengenverhältnisse zu verschieben, haben wir weiterhin ein anderes Leinöl (J.-Z. 179,0; Rh.-Z. 113,5) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (bzw. methylalkoholischer Salzsäure) umgeestert und die Methylester einer fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Es ergab sich bei der Destillation unter 1 mm Druck folgendes Bild:

Tabelle 5.

Kp. 1 mm	$n_D^{20}$	J.-Z.	Rh.-Z.
158—160° . . .	1,4624	163,7	101,0
160—161° . . .	1,4640	178,5	110,3
166—176° . . .	1,4650	186,4	113,0
181—182° . . .	1,4655	191,0	116,7

Die letzte Fraktion (181—182°) enthielt noch 1,8% gesättigte Säuren (Stearinsäure, in der niedrigsten Fraktion befand sich Palmitinsäure). Die Hexabromidzahl dieser Fraktion betrug 39, Jodzahl und Rhodanzahl der freien Säuren 201 bzw. 122,5. Errechnet man daraus in analoger Weise den Prozentgehalt an Linolensäure unter der Annahme einer verschiedenen Additionsfähigkeit der beiden Isomeren, so ergeben sich wiederum nur für den Fall der 2/3-Addition beider Säuren eindeutig brauchbare Werte.

<sup>33)</sup> Wir bezeichnen das natürliche Isomere der Linolensäure mit Hazura, Fahrion, Coffey u. a. als Isolinolensäure. Der Name  $\beta$ -Linolensäure ist von Erdmann für ein künstliches, durch Entbromen hergestelltes Produkt geprägt worden, das mit dem natürlichen Produkt nicht identisch ist. Wir halten eine klare Unterscheidung der Iso- und  $\beta$ -Linolensäure für richtig. (Siehe Ubbelohde, Handbuch der Fette und Öle, Bd. 2, S. Hirzel-Verlag, Leipzig.)

## Versuche zur experimentellen Bestätigung der %-Addition der Linolensäure.

Erdmann hat durch Entbromen des festen Hexabromids ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure hergestellt; letztere soll nur mit 2 Mol. Brom glatt addieren. Bei nochmaliger Entbromung wird das Eintreten von Zersetzungen angenommen, so daß schließlich überhaupt kein Hexabromid mehr gebildet wird. Die Analyse der flüssigen Bromprodukte zeigte annähernd einen Gehalt von 4 Atomen Brom. Obwohl wir der Überzeugung waren, daß das nach Erdmann dargestellte Säuregemisch in seinem Verhalten gegenüber Rhodan mit den natürlichen im Leinöl vorkommenden Säuren nicht identifiziert werden darf, versuchten wir, die Erdmannschen Linolensäuren vergleichsweise heranzuziehen.

Das aus den Gesamtfettsäuren eines Kalkuttaleinöles gefällte Hexabromid wurde sechsmal aus Eisessig und Xylol umkristallisiert. Es zeigte, in Übereinstimmung mit S. Coffey, den Schmp. 185°; der in der Literatur vielfach angegebene Schmp. 180—181° wird bei langsamem Erhitzen gefunden. Das so gereinigte Hexabromid entbromte man auf verschiedenste Weise (mit frisch hergestelltem Zinkschwamm in Eisessig-Äther-Gemisch, mit Zink in alkoholischer Lösung, mit Zinkgranalien und reinem Eisessig, mit Zinkamalgam in Eisessig-Äther usw.). Die erhaltene Säure erwies sich jedoch bei Bestimmung der Jodzahl als nicht rein. Es wurde maximal eine Jodzahl von 263 gefunden (Theorie 273). Wenn sich auch die Bildung eines Tetrabromids bei der Jodzahlbestimmung nicht beobachten läßt, so weist doch die Differenz von 10 Einheiten darauf hin, daß reine Linolensäure nicht vorliegt. Es wurde weiterhin nach Angabe von Rollet<sup>34)</sup> die Entbromung unter gleichzeitiger Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure und Zink vorgenommen und der Methylester bei 1 mm fraktioniert. Bei Bestimmung der Jodzahlen der aus den verschiedenen Fraktionen gewonnenen Fettsäuren wurde im Höchstfalle 268 erhalten. Dies entspricht einem Gehalt von 94% Linolensäure, wenn z. B. der Rest als Linolsäure angesprochen wird. Wir nehmen an, daß das von Erdmann durch Entbromung des Hexabromids erhaltene Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure infolge anderweitiger Veränderungen (Reduktion?) nicht rein ist. Darauf deutet schon die Tatsache hin, daß nach Erdmann das aus diesem erhaltene feste Hexabromid bei nochmaliger Entbromung zersetzt wird. Ein geringer Gehalt an Linolsäure beispielsweise würde sich weder durch die Elementaranalyse noch durch den Siedepunkt, der für die beiden Säuren nur um wenige Grade differiert, zu erkennen geben; dagegen mußte die Jodzahl ein eindeutiges Kriterium sein.

Erdmann hat weiter angegeben, daß man durch Behandlung der Zinksalze der Leinölfettsäuren mit Alkohol linolensaures Zink herstellen kann, um aus diesem eine  $\alpha$ -Linolensäure zu gewinnen, die nahezu quantitativ in das kristallisierte Hexabromid übergeht. Wir haben die sehr bestimmt gehaltenen Versuchsvorschriften unter wechselnden Bedingungen (Alkohol verschiedenen Wassergehaltes, schnelles und allmähliches Ausziehen der Zinksalze mit Alkohol verschiedener Temperatur) wiederholt, konnten aber niemals eine Säure isolieren, die eine höhere Jodzahl als 220 bis 224 hatte. Wohl läßt sich eine Anreicherung der Linolensäure in den ersten Auszügen feststellen, aber die erhaltenen Säuren sind weder frei von Ölsäure noch scheinen die Löslichkeiten der in Frage kommenden Zinksalze in Alkohol eine Reindarstellung der  $\alpha$ -Linolensäure auf diesem Wege zu ermöglichen. Warum Erdmanns Angaben nicht reproduzierbar sind, können wir nicht erkennen, weisen jedoch darauf hin, daß auch S. Coffey und G. Agde<sup>35)</sup> zu den gleichen Ergebnissen gekommen sind.

<sup>34)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 62, 422 [1909].

<sup>35)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 112, 37 [1926]; Chem. Ztrbl. 1926, II, 952.

Der Gedanke liegt nahe, die Rhodanierungsprodukte der Leinölfettsäuren zu isolieren und vielleicht durch fraktionierte Kristallisation ein Tetrarhodanid der Linolensäure neben den Dirhodaniden der Ölsäure und Linolsäure zu identifizieren. Aber weder durch Anwendung von Rhodanlösung in Äther (analog der Hexabromidzahlbestimmung) noch durch Rhodanierung nach H. P. Kaufmann und W. Öhring<sup>36)</sup> war bisher ein Erfolg zu verzeichnen.

Wir nahmen ein durch fraktionierte Kristallisation der Lithiumsalze aus 50%igem Alkohol erhaltenes Gemisch der Jodzahl 199 und der Rhodanzahl 125. 10 g Fettsäuren wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von Rhodan (ca. 10%) bei  $-10^{\circ}$  rhodaniert. Durch Zugabe von viel Äther wurde die Hauptmenge der anorganischen Reaktionsprodukte abgeschieden, der Äther abdestilliert, von den letzten Resten Lösungsmittel im Vakuum befreit und mit wenig Chloroform aufgenommen, wobei die letzten Reste anorganischer Salze ungelöst zurückblieben. Das sonst übliche Eingießen des Rhodanierungsproduktes in Wasser wurde zur Vermeidung einer Rhodanwasserstoff-Abspaltung aus den Dirhodaniden unterlassen. Nach Beseitigung des Lösungsmittels im Vakuum erhielten wir ein hellgelbes Öl, aus dem in keiner Weise feste Fraktionen abzutrennen waren. Die Bromaufnahme des Gemisches der rhodanierten Fettsäuren ließ eine Jodzahl errechnen, die mit derjenigen übereinstimmt, die auf Grund der ursprünglichen Rhodanzahl zu erwarten war. Es sind also in dem Gemisch der Rhodanprodukte die nicht abgesättigten Doppelbindungen der Linol- und Linolensäure erhalten geblieben. Die Bromierungsprodukte (nach Art der Hexabromidbestimmung bromiert) lieferten keine eindeutig zu charakterisierenden Stoffe. Es entstanden schmierige weiße bis schwach gelbe Niederschläge, die nicht umzukristallisieren waren. Alkali erzeugte in der methylalkoholischen Lösung intensiv riechende Mercaptane, deren Umwandlung in Disulfide möglicherweise erfolgversprechend ist.

Schließlich beschränkten wir uns darauf, ein Gemisch von Linolsäure und Linolensäure, hergestellt aus den Fettsäuren des Leinöls, auf sein Verhalten gegenüber Rhodan zu prüfen. Hier muß sich aus der Rhodanzahl unter Annahme der Anlagerung des Rhodans an zwei Doppelbindungen der Linolensäure ein Prozentgehalt an Linolensäure ergeben, der übereinstimmt mit dem Werte, den man aus der Jodzahl allein errechnet. Es kam uns bei diesen Versuchen nicht darauf an, nur die Ölsäure quantitativ zu entfernen, vielmehr konnten die Bedingungen so gewählt werden, daß auch ein Teil der Linolsäure verloren ging. Geeignet erwies sich die Abtrennung der Ölsäure auf dem Wege über die Lithiumsalze<sup>37)</sup> in 50%igem Alkohol.

Die Gesamtfettsäuren eines Kalkuttaleinöls wurden in der gleichen Menge Pentan gelöst und bei  $-18^{\circ}$  von den gesättigten Anteilen weitgehend befreit. Die nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels erhaltenen flüssigen Säuren (J.-Z. 203,5; Rh.-Z. 128,2) wurden in der 2½fachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Lithiumhydroxyd, gelöst in so viel Wasser, daß die Lösung am Schluß in bezug auf Alkohol 50%ig ist, neutralisiert. Nach 12stündigem Stehen im gut verschlossenen Kolben bei  $0^{\circ}$  nutschte man von den ausgeschiedenen Lithiumsalzen ab und schied aus der Mutterlauge die freien Säuren ab. Die so gewonnenen Säuren (J.-Z. 226,5; Rh.-Z. 138,0), die bereits weitgehend von Ölsäure frei sind, wurden erneut in die Lithiumsalze übergeführt und diesmal durch jeweils 6–12stündiges Stehen bei  $+10^{\circ}$ ,  $+5^{\circ}$  und  $-10^{\circ}$  der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Die bei  $-10^{\circ}$  noch ausgeschiedenen Lithiumsalze wurden unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln in die freien Säuren zurückverwandelt.

Das so gewonnene Gemisch von Linolsäure und Linolensäure, dem nur noch sehr wenig Ölsäure bei-

gemischt sein konnte, zeigte die Jodzahl 235 und die Rhodanzahl 146.

Aus d. J.-Z. berechn. sich 58,2% Linolensäure u. 41,8% Linolsäure  
„ „ Rh.-Z. „ „ 60,3% „ „ 39,7% „

Wenn auch noch ein Unterschied von etwa 2%, der auf einen kleinen Gehalt an Ölsäure oder auf geringfügige Veränderung der Säuren bei den Manipulationen der allerdings so weit als möglich im Wasserstoffstrom ausgeführten Lithiumsalztrennung zurückzuführen ist, vorhanden ist, so glauben wir doch damit die Tatsache, daß das Rhodan an zwei der drei Doppelbindungen der Linolensäure sich anlagert, gestützt zu haben. Wir werden versuchen, auf anderen Wegen reine Linolensäure bzw. ihre Ester zu erhalten, um noch mit diesen den Beweis führen zu können.

Auf Grund dieser Ergebnisse legen wir bei Leinölanalysen der Linolensäure eine Rhodanzahl von 182,46 zugrunde. Dies dürfte auch in anderer Beziehung von einiger Bedeutung sein. So wird man in Zukunft in Fällen, in denen die Rhodanzahl eines Gemisches der freien flüssigen Säuren über 90 hinausgeht, Linolensäure annehmen dürfen, da Ölsäure und Linolsäure maximal die Rhodanzahl 90 ergeben. Die weitere Untersuchung der Rhodanometrie der Linolensäuren, beispielsweise unter Heranziehung der von Heidschka<sup>38)</sup> im Samen von *Oenothera biennis* beobachteten  $\gamma$ -Linolensäure, ist für die allgemeine Anwendung der Rhodanometrie der linolensäurehaltigen Fette erwünscht.

#### Ermittlung der Zusammensetzung von Leinölen.

Wir schlagen auf Grund der geschilderten Untersuchungen folgende Art der Analyse von Leinölen vor:

Das zu prüfende Öl wird unter Ausschluß von Sauerstoff verseift. Nach Entfernung des Unverseifbaren werden die Fettsäuren in Freiheit gesetzt und ihre Lösung wird gut getrocknet. Wir nehmen in jüngster Zeit gern Pentan als Lösungsmittel, da es leicht zu entfernen ist, und trocknen vorher mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nun wird die Jodzahl der Gesamtfettsäuren bestimmt, und zwar nach der im hiesigen Laboratorium in vielen hundert Fällen bewährten bromometrischen Methode, wobei wir einen reichlichen Überschuß von Bromlösung (100 bis 200%), eine Probe 2 Std., eine zweite 24 Std. stehen lassen. Wenn eine Beschleunigung der Versuche gewünscht wird, kann man das Reaktionsgefäß etwa 20 Min. in Wasser von 40 bis  $50^{\circ}$  einstellen. Daneben bestimmen wir die Rhodanzahl, und zwar unter Verzicht auf ein Lösungsmittel, indem wir die abgewogene Menge der Fettsäuren (0,1 bis 0,2 g) mit einem starken Überschuß der Eisessig-Rhodanlösung versetzen. Bei linolensäurehaltigen Fetten empfehlen wir einen kräftigen Überschuß (etwa 200%) oder die Benutzung einer Rhodanlösung, die etwas stärker als  $\frac{1}{10}$  ist (etwa  $\frac{1}{7,5}$ ). Nach 24 Stunden wird in der üblichen Weise zurücktitriert.

Nun folgt die Bestimmung des Prozentgehaltes der gesättigten Säuren, und zwar am besten nach der Bertram'schen Methode. Will man die Bleisalz-Alkohol-Methode benutzen (die wir für weniger genau halten), so ist es nicht nötig, die festen Säuren zu isolieren, sondern man errechnet aus der inneren Jodzahl den

<sup>36)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 187 [1926].

<sup>37)</sup> Moore, Journ. Soc. chem. Ind. 38, 320 [1919].

<sup>38)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 257, 33 [1919]; siehe auch Eibner, Widemayer u. Schild, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 312 [1927].

<sup>39)</sup> 1. Mitt.

Prozentgehalt der gesättigten Anteile. Nachdem, sei es nach Bertram, sei es in der letztgenannten Weise, der Prozentgehalt der gesättigten Bestandteile bestimmt ist, errechnet man unter Benutzung der oben erhaltenen Jodzahl und Rhodanzahl der Gesamtfettsäuren die Prozentgehalte der Bestandteile nach folgender Gleichung:

$$G + O + L + Le = 100$$

$$O + 2L + 3Le = \frac{100}{90,6} \text{ J.-Z.}$$

$$O + L + 2Le = \frac{100}{90,6} \text{ Rh.-Z.}$$

$$O = (100 - G) - 1,104 (\text{J.-Z.} - \text{Rh.-Z.})$$

$$L = (100 - G) - 1,104 (2 \text{ Rh.-Z.} - \text{J.-Z.})$$

$$Le = -(100 - G) + 1,104 \text{ Rh.-Z.}$$

Bei dieser Berechnung sind abgerundete Zahlen für die Jodzahlen zugrunde gelegt; unter Benutzung der exakten Werte ergeben sich folgende Gleichungen für die einzelnen Säuren:

$$G + O + L + Le = 100$$

$$89,93 O + 181,14 L + 273,70 Le = 100 \text{ J.-Z.}$$

$$89,93 O + 90,57 L + 182,46 Le = 100 \text{ Rh.-Z.}$$

$$O = \frac{1}{8322} \left\{ -9317 \text{ J.-Z.} + 9122 \text{ Rh.-Z.} + 8321 (100 - G) \right\}$$

$$L = \frac{1}{8322} \left\{ +9253 \text{ J.-Z.} - 129 \text{ Rh.-Z.} - 91,24 (100 - G) \right\}$$

$$Le = \frac{1}{8322} \left\{ -64 \text{ J.-Z.} + 8993 \text{ Rh.-Z.} - 90,57 (100 - G) \right\}$$

Auf die Benutzung der exakten Gleichungen kann verzichtet werden, da der bei Anwendung der vorherstehenden Näherungsgleichungen auftretende Fehler nicht größer ist als der mittlere Fehler der Jodzahl- und Rhodanzahlbestimmung.

In der Regel wird für praktische Zwecke, nachdem man das Unverseifbare bestimmt hat, das so gewonnene Bild über die Menge der Fettsäuren des Leinöls genügen. Es läßt sich aber unter Berücksichtigung des Glycerinrestes und des Unverseifbaren die Zusammensetzung des ursprünglichen Leinöls unschwer errechnen. Für die Trockenfähigkeit eines Leinöls spielt natürlich auch die Art der Anordnung der ungesättigten Säuren innerhalb des Glyceridmoleküls, wie Eibner mit Recht betont, eine wichtige Rolle.

Wir geben zum Schluß eine Übersicht unserer auf diesem Wege erhaltenen Analysen und stellen die neueren Ergebnisse anderer Forscher daneben.

Tabelle 6.

Art des Leinöls	S. Coffey — %	Eibner u. Mitarbeiter		Rhodanometrisch ermittelte Werte	
		Holland %	Kalkutta %	La Plata <sup>40)</sup> %	Kalkutta %
Gesättigte Säuren					
+ Unvers. . . . .	8,1	9,3	9,3	8,6	10,8
Ölsäure . . . . .	5,0	4,5	17,6	7,6	11,9
Linolsäure . . . . .	48,5	58,8	21,7	44,6	22,6
Linolensäure . . . . .	34,1	22,8	46,5	34,7	40,2
Glycerinrest . . . . .	4,3	4,1	4,2	4,5	4,5

Nachdem so in verhältnismäßig einfacher Weise die Zusammensetzung des Leinöls zu bestimmen ist, wird es von Interesse sein, auch die Veränderungen desselben unter verschiedenen Einflüssen (z. B. bei der Firnisbereitung oder bei der Härtung) zu studieren.

## A n h a n g.

Wir fassen nachstehend die bei Auswertung der Rhodanzahl gebrauchten Gleichungen unter Hinzufügung früherer Ergebnisse zusammen. Diese Zusammenstellung dürfte in der praktischen Fettanalyse willkommen sein.

1. Die gesättigten Anteile eines Gemisches von Ölsäure, Linolsäure und gesättigten Säuren errechnen sich unter alleiniger Anwendung der Rhodanzahl aus folgender Näherungsgleichung:

$$G = 100 - 1,108 \text{ Rh.-Z.}$$

An Stelle der Ölsäure können andere einfach ungesättigte Säuren treten, deren Jodzahl gleich ihrer Rhodanzahl ist (Elaidinsäure, Erucasäure, Rizinolsäure, Petroselinolsäure, bestimmte isomere Ölsäuren in Hartfetten<sup>41)</sup>).

2. Die Bestandteile von Gemischen gemäß 1. berechnen sich aus Jodzahl und Rhodanzahl nach folgenden Gleichungen:

$$O = 1,112 (2 \text{ Rh.-Z.} - \text{J.-Z.})$$

$$L = 1,104 (\text{J.-Z.} - \text{Rh.-Z.})$$

$$G = 100 - 1,120 \text{ Rh.-Z.} + 0,008 \text{ J.-Z.}$$

3. Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure berechnen sich im Gemisch mit den auf präparativem Wege für sich bestimmten gesättigten Anteilen mit Hilfe der Jodzahl und Rhodanzahl nach den Gleichungen:

$$O = (100 - G) - 1,104 (\text{J.-Z.} - \text{Rh.-Z.})$$

$$L = (100 - G) - 1,104 (2 \text{ Rh.-Z.} - \text{J.-Z.})$$

$$Le = -(100 - G) + 1,104 \text{ Rh.-Z.}$$

[A. 195.]

<sup>40)</sup> Nach Versuchen von Cand. chem. Walther am hiesigen Institut. <sup>41)</sup> 6. Mitt.

Bemerkungen zu den Arbeiten von  
H. Staudinger.

Von Kurt H. Meyer, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 1. Dezember 1928.)

Zu den beiden vorstehenden Arbeiten habe ich folgendes zu bemerken: Mark und ich stimmen mit Herrn Staudinger darin überein, daß wir keine kleinen Einheiten<sup>1)</sup> (durch Hauptvalenzen zusammengehaltene Gruppen von wenig Atomen) als Bausteine der hochpolymeren Naturprodukte annehmen. Wir gehen hierin nicht nur mit Staudinger, sondern mit der ganzen früheren in der organischen Chemie herrschenden und von E. Fischer besonders vertretenen Richtung einig<sup>2)</sup>. Staudinger kommt zu seiner Ansicht über Cellulose, Kautschuk und andere hochpolymere Substanzen im wesentlichen aus Analogieschlüssen von synthetisch gewonnenen organischen Verbindungen, wie sie in überzeugender Weise schon E. Fischer beim Vergleich der synthetischen Polypeptide mit den Eiweißkörpern gezogen hat. Dagegen stützen wir uns auf Untersuchungen an den betreffenden Objekten selbst. Wir haben in unserer ersten

<sup>1)</sup> Nach Weißenberg „Mikrobausteine“.

<sup>2)</sup> Wir haben daher auch in unseren Arbeiten nicht so sehr die qualitative Beweisführung für Ketten als ihre quantitative Beschreibung: Länge, gegenseitiger Abstand, gegenseitige Lage usw., besonders betont.

Arbeit über die Cellulose dementsprechend neben einer Anzahl anderer Arbeiten auch die Untersuchungen von Staudinger zitiert und über sie gesagt<sup>3)</sup>: „Endlich hat Staudinger, von seinen schönen Untersuchungen über Polyoxy-methylene auf die Cellulose rückschließend, von langen Ketten gesprochen, ohne über die Art der Verknüpfung und über ihre Dimensionen genauere Aussagen zu machen, und diese Fäden mit dem „Molekül der Cellulose“ identifiziert.“

Hingegen stimmen wir mit Staudinger nicht überein in der Auffassung über den Bau des in Lösung osmotisch wirksamen Teilchens. Während Staudinger annimmt, daß es mit den langen Molekülen (also mit den Hauptvalenzketten) unter allen Umständen übereinstimmt („Eukolloide“),

<sup>3)</sup> An dieser Stelle sind die wichtigsten Arbeiten Staudingers hierüber auch zitiert. Ebenso wurde in zwei weiteren Veröffentlichungen über den Kautschuk auf die Poly-oxy-methylen-Arbeiten von Staudinger sowohl im Text als auch in Fußnoten ausführlich hingewiesen; von einem Verschweigen seiner Arbeiten kann daher gar keine Rede sein (Ber. Dtsch. chem. Ges. 61. 1928 [1928]; Kolloid-Ztschr. 46, 17 [1928]; Naturwiss. 16, 808 [1928]). In der referierenden Abhandlung in dieser Zeitschrift war es nicht angängig, die ganze Literatur über den Bau der Cellulose, des Eiweiß, des Kautschuks, geschweige denn die über synthetische Hochpolymere wieder aufzuzählen.