

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:

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

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

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

$$O = (100 - G) - 1,104 (J.-Z. - Rh.-Z.)$$

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

$$Le = (100 - G) + 1,104 Rh.-Z.$$

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

$$G + O + L + Le = 100 \\ 89,93 O + 181,14 L + 273,70 Le = 100 J.-Z. \\ 89,93 O + 90,57 L + 182,46 Le = 100 Rh.-Z.$$

$$O = \frac{1}{8822} \{ - 9317 J.-Z. + 9122 Rh.-Z. + 8321 (100 - G) \}$$

$$L = \frac{1}{8822} \{ + 9253 J.-Z. - 129 Rh.-Z. - 91,24 (100 - G) \}$$

$$Le = \frac{1}{8822} \{ - 64 J.-Z. + 8993 Rh.-Z. - 90,57 (100 - G) \}$$

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.

### 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.

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 des selben 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:

$$G = 100 - 1,108 Rh.-Z.$$

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

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

$$O = 1,112 (2 Rh.-Z. - J.-Z.)$$

$$L = 1,104 (J.-Z. - Rh.-Z.)$$

$$G = 100 - 1,120 Rh.-Z. + 0,008 J.-Z.$$

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:

$$O = (100 - G) - 1,104 (J.-Z. - Rh.-Z.)$$

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

$$Le = -(100 - G) + 1,104 Rh.-Z.$$

[A. 195.]

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

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 Polyoxymethylene 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, 1942 [1928]; Kolloid-Ztschr. 46, 17 [1928]; Naturwiss. 16, 898 [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.

sind wir der Meinung, daß in den Dispersionen der hochmolekularen Substanzen Gruppen oder Bündel von solchen Ketten vorhanden sind. Man hat viele Anzeichen dafür, daß diese Gruppen keine einheitliche Größe besitzen, sondern daß meist ein Aggregationsgleichgewicht vorliegt, so daß Micelle von verschiedener Größe bis herab zu den isolierten Hauptvalenzketten auftreten können. Was man durch osmotische Messungen bestimmen kann, ist aber nicht ohne weiteres als freie Hauptvalenzkette, sondern als ein mehr oder weniger kompliziertes Gemisch aggregrierter Fäden anzusprechen. Durch diese Anschauung ist gleichzeitig einer der wichtigsten Punkte in der Beweisführung Staudingers über die Struktur seiner synthetischen, hochmolekularen Verbindungen in Frage gestellt: seine an polymeren Produkten ermittelten „Molekulargewichte“ sind möglicherweise um ein Mehrfaches zu hoch.

Staudinger nimmt an, daß Assoziation zu Moleküllgruppen oder Micellen nur bei Seifen bekannt sei, die durch ihren Salzcharakter eine Sonderstellung einnehmen. Wir möchten darauf hinweisen, daß sie bei allen höhermolekularen Verbindungen (Tannin in Wasser, substantiven Farbstoffen, höheren Kohlewasserstoffen und Fettsäuren in Phenol, mittleren Fettsäuren in Wasser) nachzuweisen ist. Das Vorliegen von Micellen in Cellulose und anderen organisierten Körpern ist durch verschiedene Methoden — Stäbchendoppelbrechung, Acimuteffekt, Röntgenanalyse — sichergestellt; daß sie in den Dispersionen weitgehend erhalten bleiben können, zeigen Diffusionsmessungen. Wenn Staudinger seinen Eukolloiden, z. B. Kautschuk, die Micellnatur abspricht und bei ihnen das osmotisch wirksame Teilchen dem „Molekül“ (Hauptvalenzkette) gleichsetzt, so räumt er diesen Substanzen eine durch nichts begründete Sonderstellung ein und zerreißt nicht nur den Zusammenhang mit der Kolloidchemie, sondern auch den Zusammenhang mit den niedrigeren molekularen Verbindungen.

Wir bemerken noch, daß Polanyi<sup>4)</sup> und Herzog<sup>5)</sup> bereits lange vor Staudinger klar ausgesprochen haben, daß ein kleiner Elementarkörper mit langen durch chemische Valenzen gebundenen Ketten vereinbar ist, und daß ebenfalls bereits vorher K. Weissenberg in ausführlichen systematischen Arbeiten die Möglichkeiten solcher Fälle ganz erschöpfend abgehandelt hat. Die auf Veranlassung von Staudinger durchgeföhrten Röntgenuntersuchungen haben für diese Fälle wohl außerordentlich interessantes, experimentelles Material erbracht, ihre prinzipielle Möglichkeit war aber schon vorher erkannt und in völliger Klarheit ausgesprochen worden.

Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um festzustellen, daß R. O. Herzog<sup>6)</sup> seine von mir zitierte Äußerung über die kleinen Struktureinheiten später selbst als zu scharf empfunden hat. Er hat bald darauf seine Meinung dahin präzisiert, daß eine Entscheidung, ob die Hauptvalenzen in diesen Fällen über den Elementarkörper tatsächlich hinausgreifen oder nicht, auf Basis des damals vorliegenden Materials noch nicht möglich sei. In dieser Beurteilung der Sachlage stimmen wir mit Herrn Herzog völlig überein.

### Schluswort.

Von H. Staudinger.

Die Bemerkungen von K. H. Meyer zeigen, daß eine Reihe Mißverständnisse bestehen, die hiermit aufgeklärt werden sollen.

1. Es wurde von mir nicht behauptet, daß K. H. Meyer meine Arbeiten verschweigt, wie aus der Fußnote 3 seiner Entgegnung hervorgehen könnte, sondern ich habe im Gegen teil angenommen, daß er sie als bekannt voraussetzt, und habe meiner Freude darüber Ausdruck gegeben, daß er sich so weitgehend den von mir in Düsseldorf vorgebrachten und in vielen Arbeiten niedergelegten Ansichten anschließt.

2. Durch die Untersuchungen an synthetischem Material, bei den Poly-oxymethylenen und den Poly-styrolen, wurde nämlich zum ersten Male der Bau hochpolymerer Verbindungen

widerspruchsfrei aufgeklärt, und zwar dadurch, daß es hier gelang, Reihen von polymer-homologen Verbindungen aufzufinden und so den Übergang von den niedermolekularen zu den hochmolekularen zu verfolgen und auf diese Art das Bauprinzip letzterer festzustellen. Darauf beruht die Bedeutung dieser Untersuchungen an synthetischem Material.

3. Dadurch wurden zum ersten Male die Anschauungen der älteren organischen Chemie experimentell sichergestellt; ich habe in meinen Arbeiten immer betont, daß ich mich diesen Anschauungen anschließe. Nur war die Konstitutionsaufklärung bei den Naturprodukten bisher nicht einwandfrei durchzuführen. Deshalb konnten auch die schwerwiegenden Einwände von Karrer, Heß, Bergmann und Pummerer gegen die alten Anschauungen solch weitgehende Zustimmung finden.

4. Von einem widerspruchsfreien Beweis für den hochmolekularen Bau der Cellulose und anderer Polysaccharide kann erst die Rede sein, wenn die Beobachtungen von Heß<sup>1)</sup> und vor allem die auffallenden Ergebnisse Bergmanns widerspruchsfrei erklärt sind. Dieser Nachweis ist bis jetzt noch nicht geführt, und darum ist gerade hier der Analogieschluß zu den Poly-oxymethylenen von besonderer Bedeutung.

5. Röntgenometrische Untersuchungen allein können keinen endgültigen Entscheid geben. Die Möglichkeiten eines hochmolekularen Baues der kristallisierten Naturprodukte sind außer von Herzog und Weissenberg auch von J. Katz erörtert worden, ohne daß Klarheit darüber gewonnen wurde.

Durch die Untersuchungen bei den Poly-oxymethylenen wurde zum ersten Male bewiesen, daß große Moleküle ein Kristallgitter aufbauen können. Diese Erfahrungen sind von K. H. Meyer und H. Mark auf den Bau der Cellulose übertragen worden.

6. Assoziationserscheinungen bei Makromolekülen habe ich nicht etwa gelehnt. Ich führe z. B. folgende Stelle an: „Bei den Makromolekülen, wie wir sie beim Kautschuk annehmen müssen, treten wohl die Assoziationserscheinungen besonders stark hervor, und es ist zu prüfen, wie weit auch diese die physikalischen Eigenschaften und die Kolloidnatur (der Hochpolymeren) bedingen<sup>2)</sup>.“ Dagegen habe ich darauf hingewiesen, daß die Micellen von Seifen ein anderes Bauprinzip haben, da sie aus heteropolaren Substanzen aufgebaut werden, während die Kautschukmoleküle homöopolar sind.

7. Die zwischenmolekularen Kräfte und damit die Neigung zu Assoziationen nehmen mit wachsender Moleküllgröße zu, wie das Studium der Eigenschaften polymer-homologer Verbindungen zeigte. Nur nehme ich zum Unterschied von K. H. Meyer an, daß Einzelmoleküle die primären Kolloidteilchen der eukolloiden Substanzen darstellen.

8. Das Durchschnittsmolekulargewicht ist nach meinen Arbeiten bei den Kautschukmolekülen viel größer, als es K. H. Meyer annimmt. In den Hauptvalenzketten sind nicht 50—100 Isoprene gebunden, sondern in der Größenordnung etwa 1000. Denn Substanzen, die ein Durchschnittsmolekulargewicht von 5000—10 000 haben, zeigen hemikolloiden Charakter, während Kautschuk ein Eukolloid ist.

In der Größe der Hauptvalenzketten, die ich als Moleküle bezeichne, bestehen also bemerkenswerte Differenzen, auf die in einer an anderer Stelle erscheinenden Arbeit eingegangen wird.

### Zu „Die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen<sup>3)</sup>“.

Von Dr. St. Reiner, Duisburg.

Die Arbeit von P. Günther über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf chemische Systeme möchte ich an Hand meiner vor Jahren durchgeföhrten Versuche<sup>4)</sup> mit nachstehendem Beitrag ergänzen. Gelegentlich meiner Arbeiten über den Basenaustausch von kristallisierten Zeolithen gegen neutrale Salzlösungen habe ich untersucht, ob Röntgenlicht einen Einfluß auf den Ablauf der Austauschreaktion der Zeolithe hat.

<sup>1)</sup> Speziell dessen Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulosederivaten.

<sup>2)</sup> Kautschuk 1927, 64.

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 1357 [1928].

<sup>4)</sup> Zement 13, 525—527 u. 539—543 [1924].

<sup>4)</sup> Naturwiss. 9, 288 [1921].

<sup>5)</sup> Ztschr. angew. Chem. 34, 385 [1921].

<sup>6)</sup> Ich verdanke Herrn R. O. Herzog den freundlichen Hinweis auf die letzte Anmerkung in der Arbeit in der Kolloid-Ztschr. 37, 24, Anmerkung 13 [1924].