

lauge zu einem Brei gut verrieben; dieser wird unter ständigem Umrühren mit einem Pistill allmählich mit so viel Gips versetzt, daß eine völlig pulverige Masse resultiert. Letztere bringt man vollkommen in eine schlanke Pulverflasche, wie sie in den Präparationsammlungen benutzt wird (der Durchmesser des Halses ist nur wenig kürzer als der Durchmesser der Flasche selbst). Je schlanker diese Flasche ist, desto leichter kann man nachträglich einen Teil des Chloroform-Äthergemisches aus dem Gefäß mit der Pipette herausnehmen, ohne den Gips aufzuwirbeln. Schließt der Glasstopfen der Flasche vollkommen dicht, so benutzt man am besten diesen; andernfalls ist er durch einen gut schließenden Gummistopfen zu ersetzen.

Man läßt nun schnell aus einer Bürette 50 ccm Äther und aus einer anderen 50 ccm Chloroform in die Flasche fließen, wobei die Hähne der Büretten so weit wie möglich in die Flasche eingeführt sind, um ein störendes Verdunsten der Flüssigkeiten zu vermeiden. Sind größere Mengen von Untersuchungsmaterial und Gips zu extrahieren, so können die Mengen von Chloroform und Äther vermehrt werden; es ist dann bei der Entnahme von Teilen dieses Gemisches und der Berechnung des Titrationsergebnisses darauf Rücksicht zu nehmen. Nach Einbringen der Extraktionsmittel verschließt man die Flasche dicht und schüttelt sie kräftig. Nach Absetzen des Gipses wiederholt man das Schütteln noch 5–6 mal in derselben Weise. Hierauf läßt man die pulverige Masse gut absetzen, so daß die obere Chloroform-Ätherschicht vollkommen klar ist. Von dieser entnimmt man mit der Pipette, ohne das Pulver aufzuwirbeln, schnell 50 oder 25 ccm (je nach der vorhandenen Alkaloidmenge), gibt sie in einen Scheidetrichter, setzt einen Überschuß  $\frac{1}{100}$  n.-Schwefelsäure (etwa 30 ccm) und so viel Äther zu, daß das Chloroform-Äthergemisch sich über der wässrigen Flüssigkeit ansammelt. Dann schüttelt man genügend durch, damit die Alkalioide in die saure wässrige Lösung übergehen. Nach dem vollkommenen Trennen der beiden Flüssigkeitsschichten läßt man die Schwefelsäure aus dem Scheidetrichter in das Titrationsgefäß auslaufen; es ist dabei zu beachten, daß oberhalb des Sperrhahnes noch etwas Säure bleibt. Nun schüttelt man die Chloroform-Ätherschicht noch dreimal mit je 20 ccm Wasser aus und gibt diese drei Ausschüttelungen zu der Säureausschüttelung. Das Gemisch versetzt man mit 2–3 Tropfen Methylrotlösung (1 : 1000 Alkohol) und titriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit  $\frac{1}{100}$  n.-Lauge. Aus der Differenz zwischen der zugesetzten Säure und der zur Titration verbrauchten Lauge ergibt sich der Alkaloidgehalt des abpipettierten Volumens Chloroform-Äthergemisch in Gramm durch Multiplikation mit dem Faktor 0,00248 (bezogen auf Lupanin); der Alkaloidgehalt der angewandten Substanzmenge berechnet sich aus dem Verhältnis des Volumens des Chloroform-Äthergemisches, das zur Extraktion des Gipses benutzt wurde, zu dem abpipettierten Volumen dieses Gemisches, der Prozentgehalt der Substanz an Alkaloid aus dem Verhältnis der angewandten Substanz zu 100 g.

Beispiel: 5 g gepulverte Lupinensamen, 100 ccm Chloroform-Äthergemisch, davon abgehoben 25 ccm, ausgeschüttelt mit 30 ccm  $\frac{1}{100}$  n.-Schwefelsäure; zur Titration verbraucht 24 ccm  $\frac{1}{100}$  n.-Lauge.

Die Differenz von 6 ccm  $\frac{1}{100}$  n.-Lösung entspricht 25 ccm des Chloroform-Äthergemisches; dem ganzen Chloroform-Ätherauszug entsprechen  $4 \times 6 = 24$  ccm  $\frac{1}{100}$  n.-Lösung. Letztere sind äquivalent  $24 \times 0,00248 \text{ g} = 0,05952 \text{ g}$  Lupanin, die in 5 g Lupinensamen erhalten sind. Somit beträgt der Alkaloidgehalt der Lupinensamen  $0,05952 \times 20 = 1,19\%$ , berechnet auf Lupanin.

Die Methode hat sich im Verlauf unserer Arbeit bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes sowohl in Lupinensamen wie auch in allen anderen Teilen der Pflanze gut bewährt. Sie arbeitet sicher und ziemlich rasch, wenn man so viel Gips verwendet, daß die erhaltene Masse tatsächlich pulverig, nicht bröckelig ist. Ein Überschuß von Gips ist ebenfalls zu vermeiden, da man sonst auch größere Mengen Extraktionsflüssigkeit benötigt; muß doch letztere nach dem Absetzen des Gipses in solcher Höhe über diesem stehen, daß man einen Teil der Flüssigkeit ohne Aufwirbeln des Gipspulvers aus dem Gefäß entnehmen kann. Man soll die organischen Flüssigkeiten möglichst rasch in der oben angegebenen Weise in die Flasche fließen und darf die Flasche nicht unnötig offen stehen lassen, damit nicht durch teilweises Verdunsten des Lösungsmittels die Genauigkeit der Bestimmung leidet. Daß Alkali bei diesem Verfahren nicht in das Extrakt übergeht, zeigte ein „blinder“ Versuch ohne Lupinenmehl. Hier war die Differenz von Säure und Base gleich Null. Es ist auch darauf zu achten, daß der nachträglich zuzusetzende Äther frei ist von Säure; ein geringer Säuregehalt der zur Extraktion des Gipses zu benutzenden organischen Flüssigkeiten dürfte nicht stören, da diese geringen Säremengen durch das noch im Gipspulver enthaltene freie Alkali gebunden werden.

Wir sind damit beschäftigt, diese einfache und bei der Bestimmung der Lupinalkaloide im pflanzlichen Material gut brauchbare Methode auch für die Bestimmung anderer Alkaloide nutzbar zu machen.

[A. 66.]

## Die Oxydation von Naphthaölen mittels Luft.

Von Ing. B. TÜTÜNNIKOFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Technologie des Technologischen Instituts in Charkoff (Rußland).

(Eingeg. 21.3. 1924)

Mit dem immer wachsenden Verbrauch von Fetten als Nahrung und für technische Zwecke steht das Steigen der Preise für dieselben und folglich auch das Teuerwerden der daraus gewonnenen Fabrikate in Verbindung. In ihrem Streben, die Fettfabrikate billiger zu machen, interessierten sich die Chemiker, die das Gebiet der Fettverarbeitung ihr eigen nennen, schon seit langer Zeit für die Frage, ob Naturfette durch synthetische ersetztbar sind. Unter Synthesen von Fetten ist hier nicht die Synthese von hochmolekularen Fettsäuren aus den Elementen zu verstehen, da dieselbe wohl schwerlich einen Vorteil aufweisen könnte, sondern die Gewinnung von Fettsäuren aus billigen Produkten, die in ihrer Fähigkeit, Seife zu geben, den Fettsäuren analog sind. Am geeignetesten sind in dieser Hinsicht die Naphthaschmieröle und Steinkohlenöle, die in großen Mengen gewonnen werden. Bisher sind viele Versuche angestellt worden, Fettsäuren hauptsächlich aus Naphthaölen zu erhalten, wobei es sich teilweise um die Gewinnung von Naphthensäuren aus Naphthadestillaten handelte, welche von einigen Forschern als Produkte der Oxydation der Kohlenwasserstoffe bei der Gewinnung, Destillation und Raffinierung betrachtet wurden. Trotzdem die Standard Oil Company für die glückliche Lösung dieses Problems eine Prämie ausgesetzt hat, blieb der Erfolg für die auf diesem Gebiete anmeldeten Patente aus.

Die Verwandlung von Kohlenwasserstoffen der Naphthaöle in Säuren besteht in der Einführung von Karboxylgruppen durch Oxydation. Je nach der Art des angewandten Oxydationsmittels kann man die Verfahren in zwei Gruppen teilen: Oxydation mittels starkwirkender chemischer Reagenzien (Chromsäure, Permanganat, Wasserstoffperoxyd usw.) und Oxydation mit Hilfe des Sauerstoffes der Luft<sup>1)</sup>.

Was die Oxydation mit Hilfe von starkwirkenden Chemikalien anbetrifft, so sind in dieser Richtung ziemlich viele Arbeiten zu nennen, die hauptsächlich theoretische Bedeutung haben. Als Endresultat hat sich herausgestellt, daß unter der Einwirkung der starken Oxydationsmittel eine Zersetzung der Moleküle der Naphthakohlenwasserstoffe eintritt mit gleichzeitiger Abscheidung sehr großer Mengen Kohlensäure und eines kleinen Quantums einer niedrigmolekularen Fettsäure. Die sehr geringe Ausbeute an Fettsäuren, die großen Kosten und die Umständlichkeit der Verfahren waren die Ursache, daß keines technische Anwendung gefunden hat. Aus demselben Grunde erwies sich auch das von Zielinsky vorgeschlagene und auf der Grignard'schen Reaktion beruhende Verfahren zur Gewinnung von Säuren als unverwendbar, trotzdem es bis 60 % Säuren ergab.

Vorteilhafter ist die Anwendung von Luftsauerstoff. Dieser wirkt auf die Naphthakohlenwasserstoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Oxydation wird stark beschleunigt durch Mitwirkung von Sonnenlicht<sup>2)</sup> und besonders durch Erwärmung<sup>3)</sup>. Engler und Bock<sup>4)</sup> wiesen darauf hin, daß außer dem Erwärmen Atznatron eine raschere Oxydation bewirkt. Darauf beruht die von Schaal<sup>5)</sup> patentierte Methode und das analoge Oxydationsverfahren Bolegs unter Mitwirkung von stark alkalischer Harzseife. In der Pharmazie bediente man sich schon seit langer Zeit der Oxydation von Vaseline im Autoklaven unter Druck zur Gewinnung von „Vasogen“. Aber diese Verfahren ergaben sehr geringe Mengen von Fettsäuren, worauf auch Donath hinweist.

Die Wirkung des Sauerstoffes der Luft suchte man zu verstärken, indem man ihn mit andern Oxydationsmitteln kombinierte. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit Schwefelsäure angestellt [Raymaker's Patent<sup>6)</sup>]. Durch dieses Verfahren gelang es jedoch nicht, größere Mengen von Substanzen zu gewinnen, die sich mit Laugen verseifen ließen. Haack hat das Verfahren Raymaker

<sup>1)</sup> Anmerkung der Schriftleitung: Vgl. F. Evers, Die Oxydation d. Braunkohlegasöles m. Ozon. Z. f. ang. Ch. 37, 116 [1924].

<sup>2)</sup> Ostreiko Trudi, Bakner Techn. Ges. 1895, Nr. 2.

<sup>3)</sup> Waters, C. 1911, I, 1901.

<sup>4)</sup> Ber. 12, 2186.

<sup>5)</sup> Ber. 18, 680 [1885]. D. R. P. 32 705.

<sup>6)</sup> Belg. Pat. 86 974/1889.

dahin modifiziert<sup>7</sup>), daß er Naphthadestillate im Autoklaven unter Druck mittels Luft oxydierte im Beisein von Substanzen, welche Sauerstoff ausschieden; als solche benutzte er Schwefelsäure und Braunstein. Einige Arbeiten über die Kerosinoxydation führte Charitschkoff aus<sup>8</sup>). In verhältnismäßig neuer Zeit sind einige Arbeiten über Paraffinoxidation mittels Luft erschienen; die erste ist von Grün und Wirth<sup>9</sup>), denen es gelungen ist, durch einfaches Durchblasen von Luft etwa 86 % Fettsäure aus Paraffin zu erhalten. Etwas später wurde dieser Versuch von Schneider<sup>10</sup>) wiederholt, dem es aber nicht gelungen ist, mehr als 14 % Fettsäure zu gewinnen. Das will Grün<sup>11</sup>) damit erklären, daß Schneider die zur Oxydation bestimmte Luft mit allzu geringer Schnelligkeit zugeführt hat.

Bei meinen Arbeiten versuchte ich anfangs die Oxydation mittels stark wirkender Oxydationsmittel auszuführen. Die erhaltene Menge von Oxydationsprodukten war jedoch gering, und die Produkte selbst hatten nicht immer den Charakter von Säuren. Daraufhin begann ich die Oxydation mittels Luft, wobei mich zuerst die Frage nach dem Einflusse beschäftigte, welchen verschiedene Faktoren auf die Schnelligkeit der Oxydation haben. Als Objekt der Oxydation diente Vaselinöl. Dieses wurde angewendet, weil es keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, womit gleich von vornherein der Verdacht ausschaltet, daß sich Oxydationsprodukte aus anderen Stoffen

als aus Naphthenen bilden könnten. Die Oxydation wurde in einer Glasröhre bewerkstelligt von etwa 4 cm im Durchmesser und 55 cm Höhe, deren unteres Ende zugeschmolzen ist und die Form einer Birne hat; etwas höher als die erweiterte Stelle sind in die Röhre zwei Röhrchen eingelötet, von denen eines (Durchmesser = 8 mm) bis zum Boden reicht und zum Zuführen von Luft dient, während das andere höher endigt und mit einem von den Auffängern verbunden ist. Im oberen Teile dieser Reaktionsröhre ist eine Glasspirale befestigt, auf welcher sich viele Glasröhrchen befinden, die zum Auffangen der versprengten Öltropfen dienen. Diese Reaktionsröhre ist mit einem hohen Luft- oder Wasserkühler und mit zwei Auffängern versehen zum Auffangen von Ölteilen, die von dem Luftstrom weggetragen werden. Die Luft, vorläufig in einem Überhitzer angewärmt, dringt durch die

Reaktionsröhre mit Hilfe einer Ölsaugpumpe durch.

Zuerst wurde untersucht, welchen Einfluß die Schnelligkeit des Luftstromes auf die Oxydation hat. Zu diesem Zwecke wurde in die Reaktionsröhre, welche in einem Ölbad mit einer Temperatur von 150° eingesenkt war, 30 g Vaselinöl eingegossen, und warme Luft hindurchgesaugt, deren Schnelligkeit beim Eindringen in den Überhitzer abgemessen wurde. Das Einsaugen dauerte jedesmal 6 Stunden, wobei in der Reaktionsröhre ein Vakuum von 200–250 mm Quecksilbersäule beobachtet wurde. Nach Beendigung des Experiments wurde durch Verkochung mit alkoholischer Kalilauge der Verseifungskoeffizient des Öles bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle vermerkt:

Schnelligkeit: l/st	Verseifungskoeffizient
100	0
300	2,0
600	4,5
1200	19,0
1800	24,0

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ist die Menge der sich bildenden Säuren der Zunahme der Luftschnelligkeit nicht proportional. Das Optimum der letzteren ist, wie es scheint, 1200 l/st; bei weiterer Zunahme der Luftgeschwindigkeit geht die Oxydation schwächer vor sich. Die erhaltenen Resultate stehen denen Grüns ziemlich fern und entsprechen eher den Resultaten Schneiders, da der Verseifungskoeffizient 19 auf Ölsäure berechnet, dem Säurequantum von 10 % entspricht.

<sup>7</sup>) Ch.-Z. 1892, 694, 1598.

<sup>8</sup>) J. russ. phys.-chem. Ges. 40, 1757 [1908]; 41, 375 [1909].

<sup>9</sup>) Ber. 53, 987 [1920].

<sup>10</sup>) Gesammelte Abh. z. Kenntnis d. Kohle V.

<sup>11</sup>) Z. f. ang. Ch. 1923, 125.

Ferner wurde die Wirkung der Temperatur auf die Oxydation untersucht, wobei die Schnelligkeit der eindringenden Luft dieselbe blieb. Nach 6 Stunden ergaben sich folgende Verseifungskoeffizienten bei einer Luftschnelligkeit von 1200 l/st:

Schnelligkeit l/st	Temperatur des Ölbades	Verseifungskoeffizient
1200	100°	5
1200	150°	19
1200	200°	50

Diese Zahlen zeigen, daß die Temperatur einen weit größeren Einfluß auf die Oxydation ausübt als die Schnelligkeit der Luftpumpe. Bei diesen Versuchen betrug das Vakuum in der Reaktionsröhre 500 mm Quecksilbersäule, infolge eines Mangels im Überhitzer.

Auf die Schnelligkeit der Oxydation übt der Druck eine starke Wirkung aus. Nachdem nämlich die Saugpumpe einer Druckpumpe Platz gemacht hatte, und in der Reaktionsröhre statt des Vakuums von 500 mm ein Druck von etwa 0,5 Atm. unterhalten wurde, ging die Oxydation des Vaselinöls sehr viel schneller vor sich. Das zeigt folgende Tabelle:

Temperatur	Vakuum 500 mm	Druck 0,5 Atm.
	Verseifungskoeffizient	
150°	14,0	36,0
200°	50,8	61,0

Die Oxydation wurde bei einer Luftgeschwindigkeit von 600 l/st und bei 150° innerhalb einer Stunde und bei 200° innerhalb 3 Stunden unter Mitwirkung eines und desselben Katalysators bewerkstelligt, von dem weiter unten die Rede sein wird.

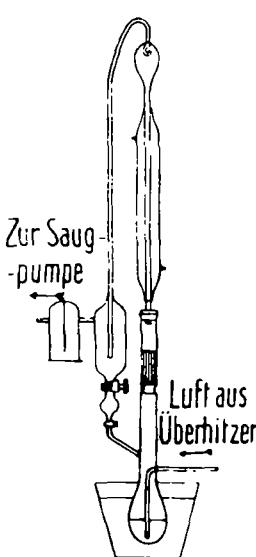
Aus dem Vorhergehenden ist es ersichtlich, daß die Herstellung größerer Mengen von Säuren nach dem Grünschen Verfahren nicht möglich ist, wenigstens bei Vaselinöl, da man sogar bei einer Temperatur von 200° innerhalb 6 Stunden im ganzen etwa 25 % Säuren (auf Ölsäure berechnet) erhält; dabei ist noch zu beachten, daß unter der Einwirkung der hohen Temperatur eine starke Färbung und teilweise Zersetzung eintritt, indem sich Harzstoffe bilden, die weder in Ätzkali, noch in Naphthakohlenwasserstoffen löslich sind.

Es lag nahe, die Oxydation mit Hilfe von Katalysatoren zu beschleunigen. Laut Englers Theorie über die Autoxydation wurden zu diesem Zwecke anfangs Terpentin und Leinöl angewendet. Aber diese beschleunigten die Oxydation sehr wenig. Darauf wählte ich mineralische Katalysatoren, teilweise veranlaßt durch die Resultate einer Arbeit Charitschkoffs, hauptsächlich aber durch Beobachtungen, welche ich über die Veränderung des Oleonaphthas<sup>12</sup>) an der Luft gemacht hatte. Charitschkoff hat darauf hingewiesen, daß die Beschleunigung der Oxydation der Naphthaole um so größer ist, je schwächer die Ätzlauge ist. Auf diese Weise wirkt das Ätznatron stärker als das Ätzkali, und das letztere stärker als Lithium-, Rubidium- und Calciumhydroxyd. Man konnte vermuten, die Oxyde anderer Metalle, die eine noch kleinere Alkalität aufweisen, werden bessere Resultate ergeben.

Bei einer technischen Analyse von Engelroth-Ölfarben zeigte es sich, daß die Ursache des langsam Trocknens einer dünnen Schicht das Vorhandensein von etwa 30 % Oleonaphtha war, berechnet auf das Gewicht des ganzen Ölquantums, mit dem die Farbe verrieben wurde. Mittlerweile war die Farbe auf der Glasscheibe nach geraumer Zeit gänzlich eingetrocknet und bildete eine trockene, dichte Schicht, in der beim Berühren das Oleonaphtha gar nicht verprüft wurde. Diese eingetrocknete Schicht wurde analysiert, wobei das Oleonaphtha nach Spitz und Höning bestimmt wurde; dabei wurden sehr wenig unverseifbare Teile gefunden. Daraus folgt, daß unter solchen Bedingungen des Trocknens eine Oxydation des Oleonaphthas vor sich geht, wobei unverseifbare Stoffe entstehen. Da aus Lipperts Arbeit<sup>13</sup>) über die Dauer des Trocknens von Mischungen, bestehend aus Firnis und Mineralöl, bekannt war, daß dieses das Trocknen des Firnißes beschleunigt, und daß es sich unter oder auf der Oberfläche der eingetrockneten Schicht in Gestalt von kleinen Tropfen ausscheidet, so lag die Vermutung nahe, daß die Oxydation des in der obenerwähnten Farbe vorhandenen Oleonaphthas von der Farbe als Katalysator gefördert wurde. Diese Beobachtung und die erwähnte Arbeit Charitschkoffs legen die Vermutung nahe, daß die Oxyde der Schwermetalle die Oxydation der Mineralöle durch den Sauerstoff der Luft fördern können.

<sup>12</sup>) „Oleonaphth“ ist die in Rußland übliche Benennung für Maschinenöle vom spezifischen Gewicht 0,904–0,912. Die Bezeichnung ist, wie es scheint, von Ragosin, dem Besitzer einer Fabrik für die Bearbeitung von Erdölen eingeführt, weil wir diese Bezeichnung zum ersten Male im Katalog dieser Firma vom Jahre 1878 finden.

<sup>13</sup>) Z. f. ang. Ch. 12, 541 [1889]; C. I., 1196 [1903]; Ch. Rev. 17, 215 [1910].



Um diese Frage zu klären, wurde das Oleonaphtha (spezifisches Gewicht 0,910) mit den Oxyden verschiedener Metalle vermischt und dann in dünnen Schichten auf Glasplatten aufgetragen; diese wurden in einen vor Staub geschützten Glasschrank gelegt. Täglich um dieselbe Zeit wurde das Gewicht der Platten bestimmt, wobei auch der Kontrolle halber eine Platte mit einer Schicht einer Mischung von Oleonaphtha und Graphit gewogen wurde. Trotz der niedrigen Temperatur im Laboratorium (etwa 6°) veränderte sich schon während der ersten Tage das Gewicht der Platten sehr stark. Nach 6 Tagen ergab sich der größte Gewichtszuwachs bei den Platten mit Bleioxyd, das Gewicht der Platte mit Graphit aber hatte sich fast gar nicht verändert. Folgende Tabelle zeigt den Zuwachs (in Prozenten im Vergleich mit dem Gewichte des Oleonaphthas), den die Platten mit den Oxyden verschiedener Metalle aufwiesen:

1. PbO <sub>2</sub>	1,28 %	10. MnO	0,43 %
2. PbO	1,22 %	11. FeO	0,42 %
3. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,92 %	12. ZnO	0,39 %
4. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,61 %	13. MgO	0,32 %
5. Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56 %	14. CaCO <sub>3</sub>	0,31 %
6. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51 %	15. CuO	0,29 %
7. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47 %	16. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (natürlich)	0,19 %
8. NiO	0,47 %	17. Graphit	0,01 %
9. MnO <sub>2</sub>	0,43 %		

Da die verschiedenen Oxyde mit einem ungleichen Quantum von Oleonaphtha vermischt wurden, und die aufgestrichenen Schichten solcher Mischungen nicht gleich dick waren, so konnten die erhaltenen Resultate nicht als Hinweis auf die Aktivitätsstufe der verschiedenen Metalle dienen. Wenn man aber den Gewichtszuwachs der Platten 1—16 mit Platte 17 vergleicht, die einen Aufstrich von Oleonaphtha mit der Beimischung von indifferentem Graphit hatte, so ist ersichtlich, daß die Oxyde verschiedener Metalle die Oxydation des Oleonaphthas beschleunigen, indem sie mehr oder weniger energisch wirken.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurden Versuche gemacht, Vaselinöl nach dem oben beschriebenen Verfahren zu oxydieren, aber unter Mitwirkung von kleinen Mengen Oxyde verschiedener Metalle (auf 30 g Vaselinöl 0,1 Oxyd), wobei die Temperatur der Ölräder 150°, die Geschwindigkeit der Luft etwa 1200 l/st war. Nach sechsständigem Luftzudränge unter Mitwirkung von verschiedenen Katalysatoren hatte das Vaselinöl folgende Verseifungskoeffizienten aufzuweisen:

1. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118	8. MnO <sub>2</sub> (natürlich)	71
2. MnO <sub>2</sub> (gefälltes)	115	9. ZnO	70
3. Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	95	10. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61
4. PbO	91	11. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58
5. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	87	12. CuO	45
6. CoO·Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78	13. MnB <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	39
7. CaO	75	14. Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29

Es ergab sich ungefähr dieselbe Aktivierungsreihe der Metallverbindungen, die nach Meister bei der Einwirkung unlöslicher Sikkative auf das rasche Trocknen des Farnisses beobachtet wird.

Aus dem Vergleiche der Wirkungen verschiedener Katalysatoren ist ersichtlich, daß die gefällten Metalloxyde die Oxydation stärker beschleunigen. Da solche Oxyde sich in Säuren leichter lösen lassen, so konnte man die von ihnen bewirkte Beschleunigung der Oxydation der leichteren Bildung von löslichen Salzen dieser Metalle zuschreiben. Um diese Erwägung zu prüfen, wurden statt der Oxyde die Acetate der Metalle eingeführt, aber so, daß der Gehalt der Metalloxyde derselbe, gleich 0,1 g auf 30 g Vaselinöl, blieb. Die Luftzufuhr dauerte unter den früheren Bedingungen 6 Stunden, wobei die Verseifungskoeffizienten des Vaselinöls folgende waren: 1. essigsaurer Mangan 146; 2. essigsaurer Blei 109; 3. essigsaurer Kobalt 94.

Auf diese Weise ergab es sich, daß auch in diesem Falle die Metalle die frühere Aktivierungsreihenfolge beibehalten hatten, nur daß ihre beschleunigende Wirkung auf die Oxydation stark gewachsen war. Unter Mitwirkung von essigsaurer Mangan stieg die Menge der Oxydationsprodukte bis 75 % auf Oleinsäure gerechnet.

Um den Einfluß zu bestimmen, welchen die Menge des Katalysators (Manganacetat) auf die Schnelligkeit der Oxydation des bis 150° erwärmten Solaröles ausübt, wurde die Luft mit einer Geschwindigkeit von 600 l/st zugeführt. Die erhaltenen Verseifungskoeffizienten sind:

Essigsaurer Mangan	Verseifungskoeffizient
0,1 %	74
0,2 %	80
0,3 %	80
0,5 %	81

Wie man sieht, hat die Zunahme des Katalysators keinen großen Einfluß; kleine Mengen sind genügend.

Zur Gewinnung eines großen Quantums von Säuren ist es unmöglich nötig, daß die zu oxydierenden Kohlenwasserstoffe in ihrer Hauptmasse die ganze Zeit mit dem Katalysator in Berührung

kommen. Das ist daraus ersichtlich, daß in den Fällen, wo bei den Versuchen zur Gewinnung größerer Mengen Säure eine sehr große Luftgeschwindigkeit angewendet wurde (etwa 2000 l/st), und infolgedessen der größere Teil des Vaselinöls sich aus dem unteren Teile des Apparates verflüchtigte und an den Wänden des Kühlers niederschlug, der Verseifungskoeffizient des erhaltenen Produktes sich nur um ein Geringes größer erwies als es beim Oxydieren desselben Öles ohne Katalysator der Fall war. Jedem Naphthakohlenwasserstoff entspricht offenbar eine besondere für die Oxydation am meisten günstige Luftgeschwindigkeit, deren Größe ausschließlich von seinem Flüchtigkeitsgrade abhängt.

Bei langdauerndem Luftzudränge ist eine Gewinnung von Oxydationsprodukten bis 90 % möglich. Dieses Verfahren der Oxydation mittels Luft unter Mitwirkung von Katalysatoren wurde an verschiedenen Naphthaproducten in Anwendung gebracht von Benzin bis Paraffin. Dabei ist die Beobachtung gemacht worden, daß leichte Destillate sich bei weitem schwerer oxydieren lassen als schwere, was sich teilweise dadurch erklärt, daß in diesem Falle eine schnellere Luftzufuhr nicht möglich ist, weil sonst der größte Teil der Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigt.

Was den Mechanismus der Reaktion und die Konstitution der erhaltenen Produkte anbelangt, so sind die Forschungen in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen und werden fortgesetzt. Die Konstitution der Oxydationsprodukte verschiedener Naphthamaterialien muß verschieden sein. Die Paraffinoxydationsprodukte stellen in ihrer Hauptmasse gesättigte Fettsäuren dar. Die Oxydationsprodukte hochsiedender Naphthaöle ergeben aller Wahrscheinlichkeit nach eine Mischung von ungesättigten Carbonsäuren, Oxysäuren und Laktonen, da ihr Verseifungskoeffizient der Säurezahl nicht gleich, und ihre Acetylzahl und Jodzahl groß ist. Die Untersuchung der Oxydationsprodukte leichter Naphthadestillate wird fortgesetzt. Die Oxydationsprodukte aller Naphthamaterialien liefern mit Ätzlaugen Seife; letztere ergeben durch die Umsetzung mit Salzen der Schwermetalle entsprechende Metallseifen. Die Kupfersalze der Oxydationsprodukte schwerer Öle und des Paraffins im Gegensatz zu den Kupfersalzen der Naphthenäsuren sind in Benzin unlöslich. In einer alkalischen Lösung reduzieren die Oxydationsprodukte der mittleren und höheren Naphthadestillate salpetersaures Silber. Die durch Oxydation erhaltenen Säuren aus höheren Fraktionen von Vaselinöl, dessen durchschnittliches Molekulargewicht 320 war (bestimmt nach Beckmann in einer Chloroformlösung), hatten ein Molekulargewicht von 420. Auf diese Weise fand bei der Oxydation nicht, wie es Charitschkoff annahm, Kondensation des Moleküls statt. Sein Irrtum ist leicht erkläbar, da die Moleküle der erhaltenen Säuren die Eigenschaft haben, in Benzollösung Komplexe oder Verbindungen zu bilden, wodurch bei zunehmender Konzentration der Lösung auch stets das Molekulargewicht zunimmt. Was die Behauptung Charitschkoffs anbelangt, daß bei Reduktion von Asphaltogensäuren mittels Jodwasserstoff Kohlenwasserstoffe entstehen, die bei weitem zähler sind als das Cerosin, aus welchem sie gewonnen werden, womit er bei der Oxydation das Eintreten einer Kondensation zweier oder mehrerer Naphthenmoleküle zu beweisen sucht, so darf man darauf hinweisen, daß unter diesen Bedingungen nicht nur eine Reduktion, sondern auch eine Veränderung in der Struktur des Kernes (aus sechs Gliedern werden fünf Glieder) stattfinden kann, was eben andere Verbindungen ergibt.

[A. 39.]

## Studien über Torfsteer.

Von E. BÖRNSTEIN und E. KARTZOW.

Aus dem Institut für organische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. am 25.4. 1921.)

### Die Phenole des Torfvergasungssteers.

In einer vor neun Jahren von E. Börnstein und F. Bernstein veröffentlichten Arbeit über die Phenole des Torfkoksteers waren weitere Mitteilungen über den bei der Torfvergasung nach Frank und Caro entfallenden Teer in Aussicht gestellt worden. Diese Untersuchungen, deren Fortführung in den zwischenliegenden Jahren durch äußere Umstände behindert war, haben wir neu aufgenommen und durchgeführt, soweit die beschränkte Menge des vorhandenen Rohmaterials das ermöglichte. Da nämlich der technische Betrieb der Torfvergasung inzwischen eingestellt ist, also neuer Teer nicht mehr hergestellt wird, auch die früheren Bestände daran gänzlich erschöpft sind, mußten wir uns auf die Bearbeitung der wenigen Kilogramm Rohteer beschränken, die wir seinerzeit durch die Güte des Herrn Geh.-Rat N. Caro erhalten hatten. Es zeigte sich dabei, daß der Teer aus dem Vergasungsverfahren sich in Eigenchaften und Zusammensetzung — bis auf den geringen Kreosolgehalt — von dem Produkte der Torfverkokung nicht sehr wesentlich unterscheidet.