

dungen ganz wesentlich beigetragen haben und auch bei künftigen einschlägigen Arbeiten an Bedeutung nicht einbüßen dürften.

Man sieht auch hier wieder einmal, daß Forschungsergebnisse, die viele Jahre hindurch vorwiegend theoretisches Interesse bieten, mit einem Schlage zu ungeahnter praktischer Bedeutung gelangen können.

[A. 137.]

## Zur Oxydation von Naphthaölen mittels Luft.

Von AD. GRÜN, Schreckenstein b. Aussig.

(Eingeg. 6./6. 1924.)

Heft 21 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> enthält eine Mitteilung über „Die Oxydation von Naphthaölen mittels Luft“ von B. Tütünnikoff, die zwar an sich belanglos ist, weil sie absolut nichts Neues bringt, zu der ich mich aber äußern muß, weil Tütünnikoff auf Grund einer vollkommen falschen Voraussetzung in einer sowohl sachlich wie formell durchaus unzulässigen Art auf Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Oxydation von Paraffinen Bezug nimmt. Tütünnikoff versuchte die Oxydation von (russischem) Vaselineöl mittels Luft, und zwar wählte er nach seiner Angabe dieses Material, weil es keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält und deshalb von vornherein der Verdacht ausgeschaltet war, „daß sich Oxydationsprodukte aus anderen Stoffen als aus Naphthenen bilden könnten“. Er erhielt nur geringe Ausbeuten an Säuren und schließt daraus, „daß die Herstellung größerer Mengen von Säuren nach dem Grünschen Verfahren nicht möglich ist, wenigstens bei Vaselineöl, da man im ganzen etwa 25 % Säuren erhält“. Diese Schlußfolgerung ist geradezu verblüffend. Hätte Tütünnikoff bloß angegeben, daß die Übertragung meines Verfahrens, die Verwendung von Vaselineöl an Stelle von Paraffin nicht lohnend ist, so ließe sich dagegen nichts sagen, als daß er mit dieser Feststellung bloß offene Türen einrennt. Es wurde ja nie und nirgends behauptet, daß man durch Oxydation von Vaselineöl oder anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen mittels Luftsauerstoff dieselben Resultate erzielen kann wie bei der von Paraffin. Es war vielmehr jedermann — mit Ausnahme von Tütünnikoff — wohl bekannt, daß sich Paraffin und Vaselineöl im allgemeinen voneinander nicht unmerklich unterscheiden, es wurde speziell auch schon längst von verschiedenen Beobachtern festgestellt, daß sich die beiden Rohstoffe bei der Oxydation mit Luftsauerstoff sehr verschieden verhalten, daß die festen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe unvergleichlich leichter reagieren als die flüssigen, geschweige denn als Naphthene oder Gemische von flüssigen Paraffinen und Naphthenen. Z. B. schrieb ich in meinem Jahresbericht über die Fettchemie und Fettindustrie in den Jahren 1919—22<sup>2)</sup> ausdrücklich: „Wesentlich schwieriger als die Oxydation des Paraffins ist die der flüssigen Kohlenwasserstoffe, besonders der natürlichen Erdöle. Das liegt zum Teil daran, daß die Reaktionsfähigkeit mit dem Molekulargewicht abnimmt, zum Teil daran, daß diese Rohstoffe wesentlich mehr störende Verunreinigungen enthalten und zur Bildung von Kondensations- und Polymerisationsprodukten neigen.“ Ferner habe ich (a. a. O.,

Seite 900) die wichtige Untersuchung von Zerner<sup>3)</sup> hervorgehoben, nach welcher die Oxydierbarkeit einer Fettsäure durch Luftsauerstoff ebenso wie die eines Kohlenwasserstoffs in erster Linie von der Länge der Kohlenstoffkette abhängt, auch die Beobachtung von Gränacher<sup>4)</sup>, daß Undekan viel langsamer reagiert als technisches Paraffin. Daß der Unterschied im Verhalten fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe, von Paraffin und von Vaselineöl notorisch ist, zeigt auch die Patentliteratur<sup>5)</sup>. Tütünnikoff läßt sich auf solche „feinere“ Unterschiede, wie die im Molekulargewicht oder in der Länge der Kohlenstoffkette, im Gehalt an hydroaromatischen Verbindungen u. dgl. nicht ein, er begnügt sich damit, zwischen aromatischen und nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden, glaubt an Stelle von Paraffin einfach Vaselineöl verwenden zu können, „weil es keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält“ und zieht dann aus dem Ergebnis seines Versuches — eines Versuches mit untauglichen Mitteln — Schlüsse auf meine Untersuchungen.

Die gleiche Sorglosigkeit — um diesen euphemistischen Ausdruck zu gebrauchen — zeigt Tütünnikoff auch in anderem Belange. Er erwähnt eine Mitteilung von Schneider<sup>6)</sup>, nach welcher es diesem Autor nicht gelang, die von mir und Wirth erzielten Ausbeuten an Fettsäuren zu erhalten, und gibt an, ich hätte die Unstimmigkeit damit erklären wollen, daß Schneider mit zu geringer Luftgeschwindigkeit arbeitete. Diese Art der Wiedergabe muß ich entschieden zurückweisen. Ich wollte nicht nur die Verschiedenheit der Ergebnisse zweier Versuche Schneiders mit den Ergebnissen meiner Versuchsreihen erklären, sondern ich habe sie erklärt, und zwar an Hand eines reichlichen experimentellen Materials<sup>7)</sup>. Tütünnikoff scheint weder die Mitteilung von Schneider noch die meinige gelesen zu haben, er wüßte sonst, daß Schneider die von mir gegebene Erklärung bereits selbst in Betracht gezogen hatte. In der Vermutung, daß Tütünnikoff die von ihm zitierten Arbeiten nicht kennt, bestärkt mich noch ein Umstand. Die Wendung: ich wollte die Versuche Schneiders damit erklären, daß er mit einem zu schwachen Luftstrom arbeitete, findet sich in einem verunglückten Zentralblattreferat über die betreffende Arbeit von Schneider und wurde vom Referenten eines Fachblattes erst ohne weiteres übernommen, später nach Prüfung der Sachlage richtiggestellt. (Auch die Schriftleitung des Chemischen Zentralblattes hat anerkannt, daß das erstere Referat, insbesondere auch der beanstandete Ausdruck ganz verfehlt ist, und hat eine Richtigstellung angeboten, auf die ich aber verzichtete.) Es ist bedauerlich, daß Tütünnikoff versäumte, vor Inangriffnahme seiner Untersuchung erst einmal die einschlägige Literatur zu lesen. Er hätte aus ihr nicht nur Fachliches gelernt und sich seine ganz überflüssige Arbeit erspart, die Abhandlung von Schneider und meine Erwiderung auf dieselbe hätten ihn auch über die Form, in der eine Auseinandersetzung erfolgen kann, belehrt.

[A. 130.]

<sup>1)</sup> Hönig-Festschrift S. 83.

<sup>2)</sup> Helv. Chim. Acta 3, 721 [1920]; 5, 392 [1922].

<sup>3)</sup> Z. B. Zerner, E. P. 174 611; Winternitz, Bullinger u. Teichner, E. P. 174 642; Teichner, E. P. 148 358 u. a. m.

<sup>4)</sup> Ges. Abhandlungen z. Kenntnis d. Kohle, herausgeg. v. Prof. Dr. F. Fischer, Berlin 1922, S. 129.

<sup>5)</sup> Grün u. Ulbrich, Z. ang. Ch. 36, 125 [1923].

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 300 [1924].

<sup>2)</sup> Ch.-Ztg. 47, 899 [1923].