

elementarem Schwefel 95% hydriertes Produkt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von Tetralin und Dekalin. Experimentell war das Arbeiten mit Naphthalin nicht schwieriger, da es auf die schon früher beschriebene Weise gelang, Rührgefäß, Bürette und Pumpenkopf auf einer Temperatur von 90° zu halten.

Nachträglich führten wir nun auch noch einige Versuche mit n-Hexanol ohne Wasserzumischung durch. Aus den folgenden Angaben über die Hexanausbeuten bei Versuchen mit und ohne anfänglichen Wasserzusatz bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird deutlich, daß hier kein wesentlicher Unterschied vorhanden ist.

	n-Hexanol-Wasser		n-Hexanol	
	Mol: Mol		ohne Wasser	
	ohne CS <sub>2</sub>	mit CS <sub>2</sub>	ohne CS <sub>2</sub>	mit CS <sub>2</sub>
Hexanausb. in % d. Th.	86,2	97,6	87,8	97,3

### Zusammenfassung.

1. Unsere Versuchsergebnisse zeigen, daß die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S im Reaktionsgasgemisch, herbeigeführt durch Zusatz von CS<sub>2</sub> oder Schwefel, bei allen angewandten Katalysatoren, im besonderen bei den eisenhaltigen Katalysatoren, eine wesentliche Verbesserung und Verlängerung der hydrierenden Wirkung, gemessen an der Ausbeute des jeweiligen Hydrierungsproduktes, bewirkt.

2. Die Prüfung der chemischen Stabilität von sulfidischen Katalysatoren unter der Einwirkung von feuchtem Wasserstoff durch Kontrolle des Schwefelgehaltes ergibt bei den untersuchten eisenhaltigen Katalysatoren eine starke Entschwefelung. Im Gegensatz hierzu zeigen die Molybdänkatalysatoren verhältnismäßig geringen Schwefelverlust, also gute Stabilität.

3. Die Stabilität der Katalysatorsulfide ist andererseits nicht gleichbedeutend mit guten Ergebnissen bei der Hydrierung.

4. An den durchgeführten Versuchen zeigt sich, daß die gute Wirkung des von J. Varga empfohlenen Zusatzes von Schwefel bzw. geeigneten S-Verbindungen weder einseitig beim festen Katalysator noch bevorzugt in der Anwesenheit von H<sub>2</sub>S in der Gasphase zu suchen ist, sondern daß es offenbar das Zusammenwirken beider im Katalysemechanismus ist, das die günstige Wirkung bedingt.

5. Die Hydrierungsversuche mit geschwefelten Eisenkatalysatoren, insbes. solchen in Verbindung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, machen es sehr wahrscheinlich, daß wandlungsfähige, nach obiger Ausdrucksweise weniger stabile Katalysatoren, die während der Reaktion Schwefel wohl aufnehmen und wieder

abgeben, vielleicht unter gleichzeitiger Änderung der Wertigkeit des Eisens, besonders gut zur Hydrierung geeignet sind.

6. Die Gegenwart von Wasser erscheint für die Hydrierung hinderlich, tritt aber bei aliphatischen Verbindungen mit Hydroxylgruppen nicht deutlich in Erscheinung. Bei der Hydrierung aromatischer zu hydroaromatischen Verbindungen bewirkt das zugesetzte Wasser eine starke Hemmung der Hydrierungsreaktion.

7. Kondensierte Kerne, wie Naphthalin, sind der Hydrierung leichter zugänglich als das besonders stabile Benzol.

Die Durchführung der Arbeit ist durch Unterstützung von verschiedenen Seiten sehr gefördert worden. Unser Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns eine stufenlos regelbare Hochdruckpumpe einschließlich Motor zur Verfügung stellen konnte, der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt e. V. für die Mittel zur Beschaffung des Hochdruckkompressors und der Hiag-Verein G. m. b. H. in Frankfurt a. M. für die laufende Unterstützung der Arbeit durch geldliche Mittel. [A. 106.]

### Schrifttum.

- (1) F. Bergius, Z. Ver. dtsh. Ing. 69, 1313, 1359 [1925]. —
- (2) H. W. Klever, D. R. P. 301773, angem. 9. 6. 1916. — (3) H. S. Taylor, Brennstoffchem. 10, 52 [1929]. — (4) J. Varga, ebenda 9, 277 [1928]. — (5) C. Krauch, M. Pier, Austral. Pat. 1217/26 („Sammel-patent“). — (6) J. Varga, Brit. Pat. 313505 [1930], Dtsch. Prior. 12. 6. 1928; Amer. Pat. 1852988 [1932], Dtsch. Prior. 12. 6. 1928. — (7) L. v. Szeszich, Austral. Pat. 2419/31. — (8) R. Hupe, Amer. Pat. 1876007. — (9) I. G. King u. M. A. Matthews, J. Inst. Fuel 6, 33 [1932]. — (10) J. I. Prokopetz u. I. I. Jeru, Z. Chem. fest. Brennst. [russ.] 6, 67 [1935]. — (11) J. I. Prokopetz u. I. I. Jeru, Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 5/6, 244 [1931]. — (12) L. v. Szeszich u. R. Hupe, Brennstoffchem. 14, 221 [1933]. — (13) E. Terres u. E. Sasse, diese Ztschr. 47, 238 [1934]. — (14) E. Galle u. W. Michelitsch, Petroleum 81, 1 [1935]. — (15) W. Zerbe u. K. Großkopf, Brennstoffchem. 19, 61 [1938]. — (16) R. Schenk u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 211, 65 [1933]; 184, 1, 39 [1929] und weitere Arbeiten. — (17) G. F. Hüttig u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 306 [1934]; 41, 527 [1935]; 42, 215 [1936]; Z. anorg. allg. Chem. 217, 22 [1934] und weitere Arbeiten. — (18) F. Fraas u. E. P. Partridge, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7, 198 [1935]. — (19) J. G. F. Druce, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 54 [1935]. — (20) G. F. Smith, M. Brown u. J. F. Ross, Ind. Engng. Chem. 16, 20 [1924]. — (21) H. Brendlein, Chem. Fabrik 11, 440 [1938]. — (22) Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H., Franz. Pat. 645169; O. Fuchs u. W. Querfurt, D. R. P. 594672. — (23) H. S. Taylor u. R. M. Burns, J. Amer. chem. Soc. 43, 1273 [1921]; R. N. Pease, ebenda 45, 1196, 2235 [1923].

## Zur Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast

Von Dr. H. BÖHME und E. SCHNEIDER

Pharmazeut. Institut der Universität Berlin

Eingeg. 28. November 1938

Campher erfreut sich bekannterweise großer Beliebtheit als Lösungsmittel zu Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode, da er durch eine extrem hohe kryoskopische Konstante ausgezeichnet ist. Als erster wies Jouniaux<sup>1)</sup> auf diese Tatsache hin, er führte mehrere Molekulargewichtsbestimmungen mit diesem Lösungsmittel aus und berechnete dessen kryoskopische Konstante zu 49,8. Das heißt also, daß 1 Mol gelöster Substanz in 1000 g Campher dessen Gefrierpunkt um 49,8° erniedrigen (zum Vergleich mögen nur die Konstanten von Wasser 1,86 und Benzol 5,12 erwähnt sein). Später führte Efremov<sup>2)</sup> viele

solcher Bestimmungen durch und fand bei 23 verschiedenen Substanzen kryoskopische Konstanten, die zwischen 47,3 und 50,7 schwankten, woraus er einen Mittelwert von 48,7 errechnete. Als dritter befaßte sich dann Rast<sup>3)</sup> mit der Kryoskopie in Campher, und ihm kommt das Verdienst zu, diese Methode als Mikroverfahren ausgearbeitet zu haben. Erst in der Rastschen Modifikation hat die Campher-methode ihre heutige weite Verbreitung gefunden, da so einerseits eine Molekulargewichtsbestimmung schon mit wenigen Milligramm durchgeführt werden kann, andererseits bei den üblichen Konzentrationen die abgelesenen Depressionen meist so groß sind, daß lediglich ein gewöhnliches, in ganze Grade geteiltes Thermometer notwendig scheint. Rast gibt als kryoskopische Konstante des Camphers 40,0 an und ent-

<sup>1)</sup> C. R. Acad. Sci. 154, 1592 [1912]; Bull. Soc. chim. France [4] 11, 129, 546, 724 [1912].

<sup>2)</sup> Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. [russ.: Izvestija Akademii Nauk S. S. S. R.] 18, 853 [1919]; vgl. Tabl. annuell. internat. de Constants et Données Numeriques 5, 853 [1922].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 1051, 3727 [1922].

nimmt diesen Wert einem Salol-Campher-Schmelzpunktsdiagramm von *Caille*<sup>4)</sup>. Er gibt ferner an, daß er diesen Wert nachgeprüft hat, und die von ihm angeführten Bestimmungen stimmen auch bei Verwendung dieser Konstanten mit einer Genauigkeit von 1–3% mit den berechneten Werten überein.

Andere Autoren haben dann das *Rastsche* Mikroverfahren weiter ausgearbeitet<sup>5)</sup> und haben z. T. den Wert 40,0 von *Rast*, z. T. auch den Wert 49,8 von *Journiaux*, z. T. auch zwischen diesen liegende Werte benutzt. Auch in den Hand- und Lehrbüchern findet man die verschiedensten kryoskopischen Konstanten für Campher angegeben:

- 40,0 *Gattermann-Wieland*: Praxis des organ. Chemikers Berlin u. Leipzig 1936  
*Chemikerkalender* 1937  
*Fajans-Wüst*: Physik.-chem. Praktikum, Leipzig 1935  
44,5 *Grignard*: Traité de chimie organ., Paris 1935  
48,5 *Eucken*: Grundriß d. physik. Chemie, Leipzig 1934  
*Küster-Thiel*: Logarith. Rechentaf. f. Chemiker, Berlin u. Leipzig 1935  
49,8 *Eggert*: Lehrb. d. physik. Chemie, Leipzig 1937

sowie auch in Veröffentlichungen der letzten Zeit über solche Mikromolekulargewichtsbestimmungen, und einzelne Autoren<sup>6)</sup> empfehlen infolgedessen sogar, die kryoskopische Konstante des benutzten Camphers jeweils vorher mit Hilfe einer Testsubstanz zu bestimmen. Das besonders Verblüffende bei diesem Durcheinander der verschiedensten „Konstanten“ ist nun, daß die meisten Autoren stets fast theoretische Werte finden, eine Tatsache, die den Wert solcher Molekulargewichtsbestimmungen natürlich ziemlich fragwürdig macht.

Jeder, der nun einmal selbst derartige Mikromolekulargewichtsbestimmungen ausgeführt hat, weiß, welche starke Schwankungen die erhaltenen Werte zeigen. Zunächst dürfte bei genaueren Arbeiten eine gewöhnliche Analysenwaage nicht genügen, die schon bei einer Einwaage von 10 mg eine Unsicherheit von sicher mehr als 1% bedingt. Auch die meist etwa 10° betragende Depression muß auf mindestens 0,1° genau abgelesen werden, so daß hier die Verwendung eines entsprechend geteilten Thermometers wohl angebracht ist. Wenn man die Zehntelgrade an einem in ganze Grade geteilten Thermometer schätzt, so ist auch bei Benutzung einer Lupe die Ungenauigkeit zu groß. Die Folge dieser beiden Fehlermöglichkeiten wird dann meist die sein, daß man aus einer größeren Anzahl von Ablesungen die „passendsten“ auswählt, und so dürften ohne Frage viele der so vorzüglich mit den theoretisch übereinstimmenden Werten ihre Erklärung finden.

Eine Entscheidung über die Größe der kryoskopischen Konstanten selbst dürfte aber auch unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln durch eine solche Mikrobestimmung nicht möglich sein. Dessen war sich auch *Rast* bewußt, und er gab deshalb zur Bestätigung das bereits erwähnte Schmelzpunktsdiagramm Salol—Campher von *Caille* an. Der Wert dieser Bestätigung ist allerdings recht zweifelhaft. Eine spätere Untersuchung von *Le Fèvre* u. *Webb*<sup>7)</sup> zeigte nämlich, daß die von *Caille* angegebene Kurve einer experimentellen Nachprüfung nicht standhält. Darüber hinaus führt dieses falsche Diagramm von *Caille* aber auch gar nicht „mit großer Genauigkeit auf die *Beckmann*-Konstante 40,0“, wie *Rast* behauptet, sondern dieser Wert ergibt sich nur für eine 20%ige Lösung, während für andere Konzentrationen auch

wesentlich andere Konstanten erhalten werden, z. B. für eine 10%ige Lösung 44,5, für eine 5%ige 47,0 usw.

Es schien danach, als ob der von *Journiaux* angegebene Wert größere Wahrscheinlichkeit besäße. Diese Konstante war nämlich einerseits aus Makrobestimmungen abgeleitet worden, andererseits hatte *Journiaux* aber eine Bestätigung seines Wertes noch auf ganz andere Weise finden können. Die Größe der kryoskopischen Konstante eines Lösungsmittels wird nämlich nach *van 't Hoff* durch die Formel

$$K = \frac{RT^2}{L}$$

gegeben. In dieser Formel ist *R*, die absolute Gaskonstante, bekannt (1,985 cal<sub>15</sub> pro Grad) und *T*, der Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt des Lösungsmittels, i. allg. leicht zu bestimmen. *L*, die Schmelzwärme des Lösungsmittels schließlich, konnte in diesem Fall rechnerisch aus den von anderen Autoren<sup>8)</sup> gemessenen Dampfdrücken des Camphers bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Die auf diesem Wege errechnete kryoskopische Konstante stimmte nun genau mit der direkt gemessenen überein. Wie nun aber *Le Fèvre* u. *Tideman*<sup>9)</sup> zeigen konnten, unterliefen einerseits *Journiaux* bei dieser Rechnung einige mathematische Fehler, andererseits war auch die Genauigkeit der herangezogenen Dampfdruckmessungen zu gering, um daraus Schlüsse auf die Größe der kryoskopischen Konstante zu ziehen. Dieselben Autoren<sup>10)</sup> haben daraufhin noch einmal selbst die Depressionen von 12 verschiedenen Substanzen in Campher bestimmt und kamen mit Hilfe einer sehr genauen Makromethode auf einen Wert von 39,6, der also in Übereinstimmung mit dem von *Rast* angegebenen steht.

Dieser Wert konnte kurze Zeit darauf auf ganz anderem Wege bestätigt werden. *Frandsen*<sup>11)</sup> bestimmte mit Hilfe einer Präzisionsmethode die Schmelzwärme des Camphers direkt. Der Campher wurde im geschlossenen Rohr zwischen 20 und 212° auf konstante und wohldefinierte Temperaturen erhitzt. Die Proben wurden dann in ein *Dewar*-Gefäß mit Wasser überführt, wobei sich ihr Wärmeinhalt aus der Temperatursteigerung ergab. Die erhaltenen Calorien pro Gramm wurden graphisch gegen die betr. Temperaturen aufgetragen, und die Schmelzwärme ergab sich dann aus der Differenz der Wärmeinhalte des flüssigen und festen Camphers beim Schmelzpunkt, der zu 178,43° bestimmt war. Die so ermittelte Schmelzwärme betrug 10,74 (±0,40) cal, und es errechnet sich daraus nach der oben angeführten Formel von *van 't Hoff* eine kryoskopische Konstante von 37,7 (±1,4), ein Wert, der also mit den von *Rast* einerseits, *Le Fèvre* u. *Tideman* andererseits ermittelten Werten in guter Übereinstimmung steht.

In letzter Zeit hat schließlich *de Wilde*<sup>12)</sup> die Dampfdrucke von festem und flüssigem Campher erneut bestimmt. Daraus ließen sich rechnerisch einerseits die molare Verdampfungswärme (10,60 kcal), andererseits die molare Sublimationswärme des Camphers (12,12 kcal) ermitteln, als deren Differenz sich die molare Schmelzwärme zu 1,52 kcal ergibt und somit die Schmelzwärme in Calorien pro Gramm zu 10,0 cal. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem von *Frandsen* ermittelten, besonders wenn man die Schwierigkeiten beider Methoden berücksichtigt. Die aus der Schmelzwärme von 10,0 cal und dem zu 179,5° bestimmten Schmelzpunkt errechnete kryoskopische Konstante von 40,7 steht auch in Übereinstimmung mit dem Wert 40, der somit als der wahrscheinlichste anzusehen ist.

<sup>4)</sup> C. R. Acad. Sci. 148, 1458 [1909].

<sup>5)</sup> Z. B. *Smith* u. *Young*, J. biol. Chemistry 75, 289 [1927], die zur Ableitung der kryoskopischen Konstante das Schmelzpunktsdiagramm Menthol—Campher von *Pawlewski*, Krakauer Akad. Ber. 1893, 379, vgl. *Landolt-Börnstein* IV. Aufl. S. 543, heranziehen, das für eine m<sub>1</sub>/s-Lösung auf den Wert 40 führt. Vgl. ferner *Rast*, Chemiker-Ztg. 59, 853 [1935].

<sup>6)</sup> Z. B. *Niedert* u. *Niedert*: Micromethods of Quantitative Organic Elementary Analysis, New York 1938.

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. London 1931, 1214.

<sup>8)</sup> *Ramsay* u. *Young*, *Allen*, *Vanstone*, vgl. *Landolt-Börnstein*, V. Aufl. Hw. S. 1369f.

<sup>9)</sup> Nature 127, 972 [1931].

<sup>10)</sup> *Le Fèvre* u. *Tideman*, J. chem. Soc. London 1931, 1729.

<sup>11)</sup> Bur. Standards J. Res. 7, 477 [1931].

<sup>12)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 233, 411 [1937].

Es dürfte also an der Zeit sein, alle anderen Werte für die kryoskopische Konstante des Camphers aus dem Schrifttum zu streichen. Die Genauigkeit und Fehlergrenze einer *Rast*-Bestimmung selbst ist aber noch nicht festgelegt. Wie groß die Unsicherheit ist, mag aus einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von *Durand*<sup>13)</sup> hervorgehen. Dieser macht Verbesserungsvorschläge zur *Rast*-Bestimmung und erhält Werte, die um höchstens 2% von den theoretisch errechneten abweichen. Da er aber als kryoskopische Konstante den Wert 50 einsetzt, dürfte der wirkliche Fehler etwa 25% betragen. Wobei noch erwähnt sein mag, daß er mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer arbeitet, wodurch Fehler in der Temperaturablesung wenig wahrscheinlich sind.

<sup>13)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 4, 67 [1937].

Es scheint somit, als ob der *Rast*-Methode mehr orientierender Wert zukommt<sup>14)</sup>, denn sonst wären derartige Unterschiede überhaupt nicht zu erklären. Diese Folgerung ist ja auch nicht weiter erstaunlich, da bei dieser Methode i. allg. ziemlich konzentrierte Lösungen verwendet werden (meist 10%ig), während die *Raoul*-schen Gesetze nur für verdünnte Lösungen als gültig anzusehen sind. Noch größer wird die Ungenauigkeit selbstverständlich, wenn die gelösten Substanzen mit dem Campher eine Verbindung geben, wie z. B. bei Phenol, Salicylsäure, Salol u. a. m.<sup>15)</sup>, so daß man also auf eine solche Möglichkeit noch besonders achten muß.

[A. 104.]

<sup>14)</sup> Eine Fehlergrenze von  $\pm 5\%$ , wie man sie in den meisten Lehrbüchern findet, ist also sicherlich zu niedrig angesetzt.

<sup>15)</sup> Vgl. l. c. <sup>1)</sup> u. <sup>16)</sup>.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Gesellschaft für Fettforschung.

#### 2. Hauptversammlung in Hamburg, 25.—29. September 1938.

Die Tagung, zu der sich etwa 700 Teilnehmer eingefunden hatten, fand in den Hörsälen der Hansischen Universität statt. Nach der Begrüßung gab der Vorsitzende, Prof. Kaufmann, Münster, einen Kurzbericht über die Tätigkeit der Gesellschaft im Jahre 1937/38. Die Mitgliederzahl ist von 400 auf 1000 gestiegen. Es ist ein Preis von 2000 RM. ausgesetzt für eine Methode, mit deren Hilfe das in Seifen nebeneinander vorkommende Ätzkali und Alkalicarbonat möglichst einfach, genau und schnell ermittelt wird. — Dann sprach der Leiter der Reichsstelle für industrielle Fettversorgung, Reichsbeauftragter Rietdorf, Berlin, über die Maßnahmen und Wege, um die Versorgung Deutschlands mit industriellen Fetten sicherzustellen. Es schlossen sich die Sitzungen der verschiedenen Arbeitsausschüsse an, von denen der XI., Maschinen und Apparate in der fetterzeugenden und fettverarbeitenden Industrie, zum ersten Male tagte. Im Curio-Haus hatte Dr. Eger, Harburg, Apparate und Maschinen, Werkstoffe, Präparate und Chemikalien sowie Hilfsstoffe der Fetterzeugung und Fettverarbeitung zu einer öffentlichen Ausstellung zusammengestellt. Den Schluß der Tagung bildeten Besichtigungen der Harburger Ölmühlen und zweier Anlagen der Hamburger Seifen- und Margarineindustrie sowie der Walfangschiffe „Walter Rau“ und „Wikingen“. Die 3. Hauptversammlung wird im Herbst 1939 in Berlin stattfinden. Mitgeteilt sei noch, daß die in Wien erscheinende Zeitschrift „Öle, Fette, Wachse“ mit der Zeitschrift „Fette und Seifen“ vereinigt worden ist.

W. Dähn, Hamburg: „Verschiffung von Fetten und Ölsaaten.“ (Verlesen von Grimmer.)

Der große Bedarf an Rohstoffen für die Ölmühlenindustrie zur Deckung des immer weiter angestiegenen Fettkonsums hat diese Güter zu einem sehr beachtlichen Faktor auf dem Weltfrachtenmarkt werden lassen. Die natürliche Beschaffenheit von Leinsaat, Sojabohnen, Palmkernen, Erdnüssen und Kopra sowie der hohe Wert dieser Waren stellen besondere Anforderungen an die Art des zu ihrer Verfrachtung benötigten Schiffsraumes und die zur Erhaltung der Qualität bei der Beladung, während der Seereise und bei der Entlöschung zu treffenden Maßnahmen. Käufer und Verkäufer rechnen auf Grund der durch Verwiegung bzw. Probensiegelung im Ankunfts- und Abfahrtsort ermittelten Gewichte und Qualitäten ab. Der Reeder muß, um Schadensansprüche von seiten der Ladungsinteressenten zu vermeiden, durch geeignete Vorkehrungen eine Wertminderung der Ware oder unangemessene Gewichtsverluste während der Seereise verhindern.

Die Methoden der Beladung und Entlöschung weichen entsprechend den unterschiedlichen technischen Gegebenheiten in den verschiedenen Seehäfen und bei den Seeschiffen selbst untereinander ab. Gemeinsam ist allen Ölsaaten, daß sie in der Regel in Säcken zur Verladung kommen. Für die Verladung von Ölen und Fetten steht einerseits der Tankraum entweder in Spezialtankschiffen oder in Seedampfern, die im übrigen auch andere Güter befördern, andererseits die Möglichkeit der Füllung der Ware in Holz- oder Eisenfässer zur Verfügung. Die Verschiffung von größeren Mengen in Holzfässern geht infolge ihrer geringeren Widerstandsfähigkeit

immer weiter zurück. Außerdem werden in zunehmendem Maße Seedampfer mit Tankraum für die Aufnahme von Teil- und Vollbeladungen und mit allen Hilfsmitteln für schnelles Aus- und Einpumpen, für die Erwärmung des Öles usw. ausgestattet. Besondere Sorgfalt erfordert die Reinigung solcher Schiffstanks vor der Beladung und nach der Entlöschung.

Dr. G. Wietzel, Ludwigshafen: „Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Darstellung von Fettsäuren durch Paraffinoxidation.“

Vortr. schildert kurz an Hand von Lichtbildern das Verfahren der Oxydation von Paraffin und der Aufarbeitung der erhaltenen Oxydationsprodukte<sup>1)</sup> und geht dann näher auf die sich dabei abspielenden Reaktionen ein. Die Hauptreaktion bildet die oxydative Spaltung eines Moleküls Paraffin in zwei Moleküle Fettsäure. Neben Fettsäuren verschiedener Kettenlänge entstehen Alkohole, Ketone, Lactone, Oxyssäuren, Estolide, Ketosäuren und Dicarbonsäuren; letztere nur in geringerem Maße, so daß man annehmen kann, daß die Oxydation in der Hauptsache an den  $\text{CH}_2$ -Gruppen erfolgt und nicht oder nur geringfügig an den endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Da die Nachprüfung des Reaktionsschemas an Fettsäuren aus einem Paraffingemisch keine Klärung versprach, wurde ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, das Eikosan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ , der Oxydation unterworfen. Die Kettenlängen der entstandenen Säuren wurden durch fraktionierte Destillation der Methylester und Bestimmung der Verseifungszahlen der einzelnen Fraktionen ermittelt. Dabei ergab sich, daß bevorzugt Säuren mit mittlerer Kettenlänge gebildet werden, während Säuren mit großer Kettenlänge in wesentlich geringerer Menge vorhanden sind, als der Theorie entspricht. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die hochmolekularen Fettsäuren im Verlauf der Oxydation zu verhältnismäßig niedermolekularen abgebaut werden, oder aber, daß der Sauerstoff bevorzugt an den mehr in der Mitte des Paraffinmoleküls befindlichen Kohlenstoffatomen angreift. Die Fraktionierung der synthetischen Fettsäuren aus Fischergatsch nach Umwandlung in die Methylester ergab weiterhin die Anwesenheit nicht nur von Säuren mit ungeraden Kohlenstoffzahlen, wie bereits früher mitgeteilt, sondern möglicherweise auch von verzweigten Fettsäuren. Bis  $\text{C}_{11}$  überwiegt aber weit die normale Fettsäure. Die Hauptfraktion umfaßt etwa die Säuren  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{20}$ . Die bereits 1928 begonnenen Versuche, diese Fettsäuren nach Veresterung mit Glycerin an Ratten zu verfüttern, wurden 1936 wieder aufgenommen und auf Hunde, Schweine, Kälber usw. ausgedehnt; in keinem Fall wurden Schädigungen beobachtet, genügende Vitaminzufuhr vorausgesetzt. Ferner wurden von der Firma Mouson, Frankfurt a. M., Versuche angestellt, aus diesen Fettsäuren Seifen herzustellen; es wurden Toiletteseifenstücke gezeigt, bei deren Ansatz 33, 66 und 100% synthetische Fettsäuren verwendet worden waren. Vortr.

<sup>1)</sup> S. den Vortrag diese Ztschr. 51, 531 [1938].