

gische Reichsanstalt ist, an der Durchforschung des Gebietes hat. Durch die Biologische Reichsanstalt und die mit ihr verbundenen Hauptstellen für Pflanzenschutz werden die Mittel in den sogenannten Reichsbeizversuchen geprüft und der Praxis zugänglich gemacht. Auch die Saatgutwirtschaften, für deren Erfolge die Beiztechnik von besonderer Bedeutung ist, haben vollen Anteil an der Erprobung und der praktischen Auswertung der chemischen Mittel.

[A. 194.]

Über chinesisches Holzöl.

I. Mitteilung.

Aus der Organischen Abteilung des Forschungslaboratoriums des Siemenskonzerns.

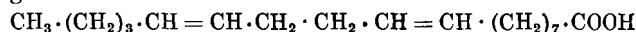
Von Dr. W. NAGEL und Dr. J. GRÜSS.

(Eingeg. 10.9. 1925.)

Die Tatsache, daß das chinesische Holzöl beim Erhitzen auf Temperaturen über 150° fest wird, hat schon seit langem das Interesse der Chemiker erregt. Der Stoff, der auf Grund seines Trocknungsvermögens, seiner Lösungsfähigkeit und anderer wertvoller Eigenschaften schon seit seinem Bekanntwerden eine wichtige Rolle in der Lackindustrie gespielt hat, ist neuerdings noch mehr in den Vordergrund getreten, da er bei den ständig wachsenden Anforderungen an die Güte der Lacke sich wie kein anderer bewährt hat. An Untersuchungen des Holzöls hat es nicht gefehlt, mit wenigen Ausnahmen beschäftigen sie sich mit seiner Fähigkeit zu gelatinieren. Nicht als ob dieses die wichtigste Eigenschaft wäre. Gerade für die Lacktechnik ist sie weniger bedeutend und es genügte, sie als Tatsache hinzunehmen und zu berücksichtigen. Aber es ist die hervorstechende und instinktiv hofft man, daß mit dieser Gelatinierfähigkeit der ganze Komplex anderer Eigenschaften zusammenhängt. Eine Annahme, die wenigstens teilweise sicherlich berechtigt ist.

Es ist unmöglich, alle Arbeiten über das chinesische Holzöl an dieser Stelle zu berücksichtigen. Nur die wichtigsten, die zur Bildung der gegensätzlichen Ansichten führen, seien erwähnt.

Das chinesische Holzöl besteht aus α -Trieläostearin und Triolein. Der Gehalt an letzterem ist schwankend und kann für gewöhnlich vernachlässigt werden. Die α -Trieläostearinsäure ist eine zweifach ungesättigte Säure von folgender Konstitution:



Sie schmilzt bei 47–48° im Gegensatz zu der ihr wahrscheinlich geometrisch isomeren β -Eläostearinsäure, welche bei 71–72° schmilzt. Man kann die β -Eläostearinsäure aus der α -Eläostearinsäure durch Destillation der α -Ester und nachfolgende Verseifung erhalten. Bei diesem Vorgang findet also eine Umlagerung statt. Ebenso bei der Einwirkung von 3% iger methylalkoholischer Salzsäure auf α -Eläostearinsäure; denn es wird β -Methylester erhalten. Überhaupt tritt diese Umlagerung ganz allgemein bei der Einwirkung starker anorganischer Säuren ein. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf α -Eläostearinsäure entsteht das β -Eläostearinsäurechlorid. Weiter findet diese Umlagerung von α - in β -Säure unter der Einwirkung des Lichtes oder geringer Mengen Schwefel oder Jod statt. Als doppelt ungesättigte Säure kann sich die α -Eläostearinsäure leicht oxydieren. Sie läßt sich ozonisieren. Aus den Ozonidspaltprodukten konnte M a j i m a¹⁾ die Lage der doppelten Bindungen ermitteln. Weiterhin

ist sie infolge ihrer ungesättigten Bindungen in der Lage, sich zu polymerisieren.

Von den älteren Theorien über den Gelatinierungsprozeß sei die Theorie der euthymorphen und der mesomorphen Polymerisation von K r o n s t e i n²⁾ erwähnt. Nach K r o n s t e i n entsteht bei der euthymorphen Polymerisation ein in noch vorhandenem Monomeren, d. h. nicht polymerisierter Substanz, unlöslicher Körper, der sich sofort ausscheidet. Bei der mesomorphen Polymerisation dagegen bildet sich ein zunächst noch lösliches Polymerisationsprodukt, das, wenn es eine bestimmte Menge erreicht hat, sich plötzlich mit dem noch unveränderten Rest zu einer festen Masse verbindet. Bei dem Holzöl haben wir es nach K r o n s t e i n mit einer mesomorphen Polymerisation zu tun. Diese Theorie ist, wie verschiedene Forscher H. W o l f f³⁾, F a h r i o n⁴⁾ nachgewiesen haben, unhaltbar.

Wohl zu beachten ist ferner die Ansicht von J. M a r c u s s o n⁵⁾. Er gelangt auf Grund von Versuchen auch zu der Annahme eines Polymerisationsproduktes, und zwar stellt er sich dieses als dimeres Eläostearinsäuretriglycerid vor, das dann bei höherer Temperatur gerinnt. Er schließt aus seinen Versuchen, daß sich im geronnenen Holzöl neben Oxydationsprodukten und Anhydriden drei Bestandteile vorfinden: unverändertes Öl, öliges und festes Polymerisationsprodukt in wechselnden Mengenverhältnissen, je nach den Erhitzungsbedingungen. Das ölige und feste Polymerisationsprodukt ist chemisch nicht verschieden, es verhält sich wie ein Sol zum Gel. Er unterscheidet allgemein bei der Polymerisation fetter Öle zwischen intramolekularer und gewöhnlicher Polymerisation, wobei er unter intramolekularer Polymerisation eine solche innerhalb eines Glyceridmoleküls versteht. Welche Struktur das Polymerisationsprodukt des Holzöls besitzt, läßt er eine offene Frage.

In seinem soeben erschienenen Buche bespricht A. G r ü n⁶⁾ ebenfalls in einem kurzen Abschnitt die Polymerisation des Holzöls. Gleich zu Anfang stellt er zwei Prozesse fest, die zu festem Holzöl führen. Es handelt sich nach ihm dabei um die von M a q u e n n e beobachtete Eigenschaft des Holzöls, sich beim Belichten oder beim Zusatz einer geringen Menge Schwefel von dem im Holzöl vorhandenen Glycerid der α -Eläostearinsäure zu demjenigen der β -Eläostearinsäure umzulagern, welches sich dann kristallinisch abscheidet. Die andere Art des Festwerdens ist die durch Erhitzen erzielte. Im ersten Falle handelt es sich um eine reine Umlagerung von untergeordneter Bedeutung, während der zweite Fall die Hauptrolle spielt. Uns scheint, daß es nicht angängig ist, die beiden Prozesse gesondert zu betrachten. In jedem Falle, in dem Dickwerden beobachtet wird, muß eine Umlagerung des α -Glycerids in die β -Form angenommen werden. Weiter bezeichnet G r ü n das Gelatinierungs- oder Verdickungsprodukt ohne weiteres als Polymerisationsprodukt, eine Bezeichnungsweise, die nicht richtig sein kann, da das Polymerisationsprodukt nicht fest zu sein braucht, wie M a r c u s s o n gezeigt hat, der aus festgewordenem Holzöl flüssiges Polymerisat isolierte.

Eine neue Theorie zur Erklärung des Verdickungsprozesses hat H. W o l f f⁷⁾ aufgestellt. Er beobachtete die Viscosität des Holzöls in ihrer Abhängigkeit von der Brom-

²⁾ B. 49, 724.

³⁾ H. W o l f f, Z. ang. Ch. 37, 729–32 [1924].

⁴⁾ F a h r i o n, Farbenzg., 17. Jahrg. Nr. 47–50 [1912].

⁵⁾ J. M a r c u s s o n, Z. ang. Ch. 33, 231–32 [1920].

⁶⁾ A. G r ü n, Analyse der Fette und Wachse, J. Springer, 1925.

⁷⁾ H. W o l f f, loc. cit.

zahl bei steigender Temperatur. Hierbei ergab sich, daß zwar ein mäßiges Steigen der ersten Eigenschaft festzustellen ist, daß dieses aber erst dann überraschend schnell wird, wenn die Bromzahl bereits konstant auf ihrem Minimum bleibt. Diese Wahrnehmung ließe sich mit den früheren Ansichten der Bildung eines Polymerisats und nachfolgender Gerinnung noch gut vereinen. Als nun Wolff aber dazu überging, Molekulargewichtsbestimmungen zu machen, fand er Werte, die in keinem Falle über die dem Monomeren zukommenden hinausgingen, auch nicht bei dem isolierten festen Produkt, und was beweisender ist, bei den ihm zugrunde liegenden Fettsäuren. Er hat sich also veranlaßt gesehen, die Ansicht von der Bildung eines Polymerisationsproduktes ganz zu verwerfen und stellt folgende Ansicht unter Vorbehalt zur Diskussion. Das Trieläostearin polymerisiert sich nicht, sondern bildet ein kolloides Aggregat, das sich bei weiterem Erhitzen ausscheidet, gerinnt oder sich weiter aggregiert, jedenfalls das Festwerden bewirkt. Folgerichtig nimmt er ferner an, daß dieses monomere Aggregat nicht mehr die Fähigkeit zur Jod- oder Bromanlagerung besitzt, also ein Polymerisationsprodukt vortäuscht. Die völlige Änderung chemischer Eigenschaften bei der Aggregatbildung stünde ja nicht vereinzelt da, wie Harries und Nagel⁸⁾ beim Schellackharz fanden.

Diese Ansicht wird allein durch die Molekulargewichtsbestimmung gestützt, die Wolff auf Grund von Schmelzpunktsdepressionen in Campher feststellt.

Ähnliche Versuche der Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach Rast haben aber auch Grün und Wittka und andere vorgenommen und haben bei ihren Versuchen bei doppelten Konzentrationen doppelte Molekulargewichte gefunden, deren Beweiskraft H. Wolff seinerseits anzweifelt, der die monomeren, weil niedrigeren, für die richtigeren hält. H. Wolff kommt auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen auch unter Berücksichtigung der von Marcusson, der nach der Beckmannschen Methode zu dimeren gelangt, die also für eine Polymerisation sprechen, zu der Ansicht, daß die Molekulargewichtsbestimmungen überhaupt unsicher zur Beurteilung des wahren Sachverhaltes sind, eine Ansicht, der auch wir uns anschließen.

Schließlich wollen wir noch die Arbeiten von Bauer und Hugel⁹⁾ erwähnen, welche auf Grund ihrer Versuche ebenfalls bei den polymerisierten Ölen höhere Molekulargewichte finden. Auch sie halten aber die Reaktion für noch nicht geklärt und suchen die Werte von H. Wolff durch Desaggregation bei der Molekulargewichtsbestimmung zu erklären. Der Verdickungsvorgang läßt sich jedenfalls nach ihrer Ansicht nicht allein als Polymerisationserscheinung verständlich machen.

Wir haben nun den Gedanken von Wolff aufgegriffen, der den Gelatinierungsprozeß als eine Aggregation ansieht, wie sie beim Schellack nachgewiesen wurde, und haben uns auf Grund weiter unten zu besprechender Versuche folgende Ansicht gebildet: Beim Erhitzen des Holzöls wird zuerst ein Polymerisationsprodukt, und zwar ein dimeres Trieläostearin gebildet, welches in noch vorhandenem monomerem kolloidal gelöst ist und wenn es in genügender Menge gebildet ist, durch einen Aggregationsprozeß in eine nur kolloidchemisch nicht chemisch verschiedene Modifikation übergeführt wird, die die Eigentümlichkeit besitzt, fest zu sein. Es bildet sich also zunächst ein chemisch verschiedener Körper, ein Dimeri-

sationsprodukt und aus diesem ein Aggregationsprodukt das sich sofort ausscheidet.

Es erschien uns zweckmäßig, bei der Untersuchung etwaiger Polymerisationserscheinungen nicht direkt den Glycerinester zu benutzen, sondern den Methylester. Bei diesem sind die Erscheinungen leichter zu verfolgen, da er nicht wie der Glycerinester beim Erhitzen gelatiniert, sondern flüssig bleibt. Ferner wird bei ihm die intramolekulare Kondensation sehr unwahrscheinlich, so daß ein Sinken der Jodzahl auf Aneinanderlagerung verschiedener Moleküle zurückgeführt werden muß.

Wir verwendeten bei den Erhitzungsversuchen sowohl α -Eläostearinsäuremethylester als auch β -Eläostearinsäuremethylester. Methylester der Eläostearinsäure beschreibt zuerst R. S. Morrell¹⁰⁾, welcher sie aus erhitztem und gewöhnlichem Holzöl durch Einwirkenlassen von Natriummethylat erhielt. Wir konnten den β -Methylester einfach durch 24 stündige Einwirkung von 3 % iger methylalkoholischer Salzsäure auf α -Eläostearinsäure in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Es findet hierbei eine Umlagerung der anfangs vorhandenen α -Eläostearinsäure in die β -Form statt.

Den α -Eläostearinsäuremethylester erhält man ebenfalls in fast theoretischer Ausbeute aus α -Eläostearinsäure und Diazomethan in ätherischer Lösung.

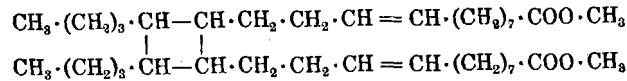
Einfacher erhält man ihn durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Holzöl oder die ätherische Lösung. Wir hatten erwartet, bei dieser Operation reines α -Trieläostearin zu erhalten. Das methylalkoholische Kali sollte dabei die geringen Mengen freier Säure aus dem Holzöl entfernen. Bei der Untersuchung des so behandelten Holzöls zeigte es sich aber einwandfrei, daß wir kein α -Trieläostearin, sondern α -Eläostearinsäuremethylester vorliegen hatten. Hierbei ist die Tatsache bemerkenswert, daß das methylalkoholische Kali eine Umesterung vom Glycerin- in den Methylester bewirkt, wo doch eher eine Verseifung zu erwarten gewesen wäre.

Die Erhitzungsversuche beim Methylester wie auch in den anderen Fällen, wurden in Reagensgläsern, welche 10 ccm Flüssigkeit enthielten und welche bis zum Flüssigkeitsniveau in das Bad eintauchten, ausgeführt. Zur genauen Kontrolle der Temperatur wurde diese gleichzeitig in der erhitzten Flüssigkeit und im Bad gemessen. Als Bad diente bis 240 ° Glycerin und darüber Metall oder auch nur Woodsches Metall.

Bei den Erhitzungsversuchen wurde ständig die Zunahme der Polymerisation durch Kontrolle der Jodzahl beobachtet. Bei beiden Methylestern konnte mit Zunahme der Temperatur oder bei längerer Erhitzungsdauer bei gleicher Temperatur ein ständiges Fallen der Jodzahl bis zu einem Punkt zwischen 80 und 90 beobachtet werden. Erhitzte man länger und höher, so konnte ein weiteres Fallen der Jodzahl beobachtet werden, aber es traten Zersetzungerscheinungen unter Bildung niedrig siedender Bestandteile auf. Diese Zahlen wurden für die Theorie nicht herangezogen.

Die Jodahlgrenze zwischen 80 und 90 wurde nicht bei einem Versuch, sondern bei verschiedenen Versuchen immer wieder beobachtet.

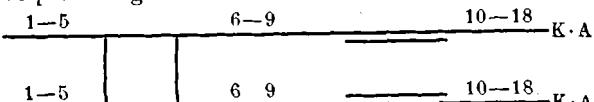
Wir schließen nun aus diesen Ergebnissen, daß hierbei die Bildung eines dimeren Methylesters eintritt, den man sich folgendermaßen vorzustellen hätte:



⁸⁾ Harries u. Nagel, Kolloid-Z. 1923, 247.
⁹⁾ Bauer u. Hugel, Chem. Umschau 1925, 15.

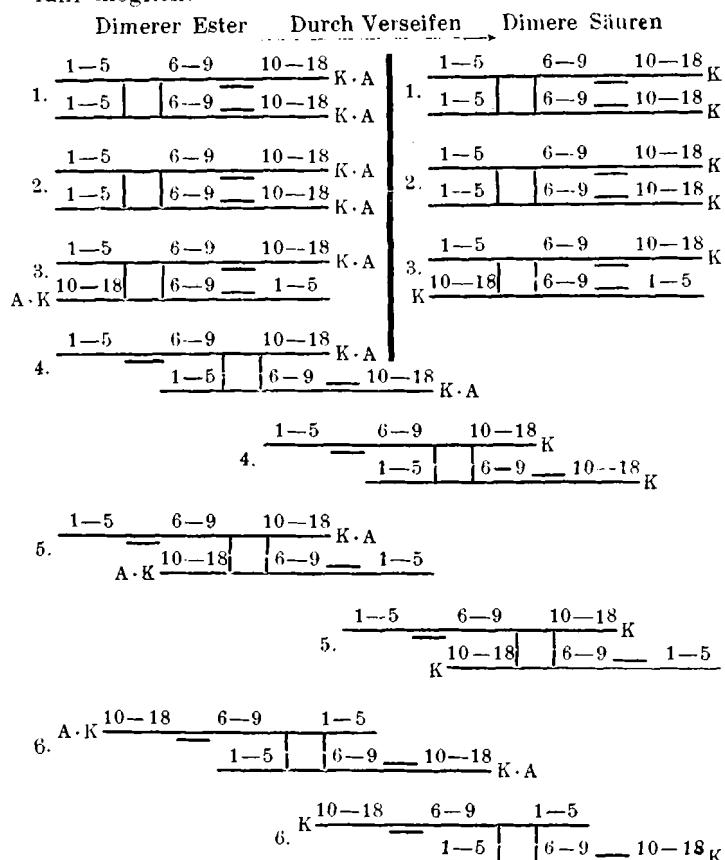
¹⁰⁾ Morrell, Soc. of. Chem. Ind. 37, 1 [1918], 181 T bis 182 T.

oder bequemer geschrieben:



wobei 1-5, 6-9 und 10-18 die Anzahl der C-Atome, K die Karboxylgruppe und A ein Alkyl (hier Methyl) bedeuten.

Betrachtet man die Konfiguration, so sind außer dieser, die wir als (1.) bezeichnen wollen, noch folgende fünf möglich:



Aus dieser schematischen Darstellung erkennt man, daß damit sämtliche Möglichkeiten einer flächenhaften Anordnung erschöpft sind. Denkbar wären noch räumliche Isomeren nach Art der Flexahydrophthalsäuren.

Die theoretische Jodzahl für Methylester liegt bei 172,5, für den dimeren Methylester demnach bei 86,2. Bei den von uns angestellten Erhitzungsversuchen wurden Jodzahlen von 81—87 gefunden. Diese Zahlen stimmen also mit den errechneten überein. Dem Einwand, daß es sich etwa um Oxydationsprodukte handeln könnte, möchten wir gleich mit dem Hinweis entgegentreten, daß bei diesen Versuchen unter möglichstem Luftabschluß in Kohlensäureatmosphäre gearbeitet wurde.

Ehe wir weitere Schlüsse aus dem Verhalten des Methylesters und des ebenfalls hergestellten Äthylesters, welcher sich beim Erhitzen ebenso wie Methylester verhält, ziehen, wollen wir zur Betrachtung des Holzöls, also des Glycerinesters selber übergehen.

Erhitzt man chinesisches Holzöl gleiche Zeiten auf steigende Temperaturen, so findet man, daß dabei eine Abnahme der Jodzahl stattfindet, welche, wenn man so arbeitet, daß gerade ein Produkt erhalten wird, welches kurz vor dem Gelatinieren ist, einen Wert zwischen 110—120 erreicht.

Die Jodzahl für ein normales Triglycerid ist 173,3. Für das dimere Triglycerid ist sie dann gleich der

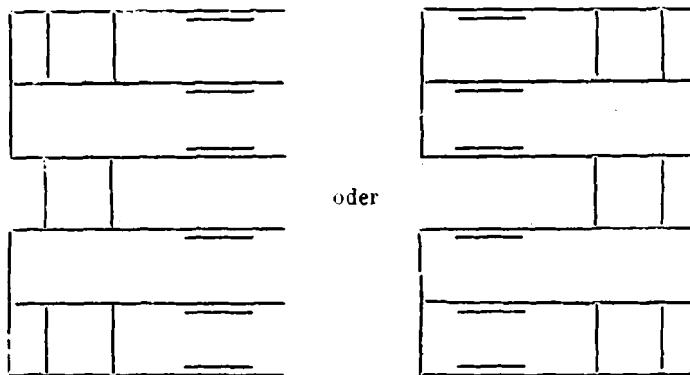
Hälfte = 86,6. Diese Jodzahl würde einem Punkte entsprechen, bei dem alles Holzöl in Dimeres umgewandelt ist. An dem Punkt, bei welchem das Gelatinieren des Holzöls eintritt, sind aber erst etwa 60 % des Triglycerides in dimeres Produkt umgewandelt, während die anderen 40 %, wie schon H. Wolff¹¹⁾ nachwies, noch aus unverändertem Holzöl bestehen. Berechnet man die Jodzahl für ein Gemisch von 50 % Holzöl und 50 % Dimerem, so erhält man eine Jodzahl von 129,9. Rechnet man ferner, daß ca. 60 % in Dimeres übergegangen sind, so erhält man ungefähr einen Wert von 118—120 für die Jodzahl. Dieser Wert stimmt mit dem gefundenen gut überein unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen.

Da es schwierig ist, immer den Erhitzungsprozeß so zu leiten, daß man ein Produkt erhält, welches gerade im Begriff ist, zu gelatinieren, versuchten wir ein Verfahren ausfindig zu machen, gelatiniertes Holzöl auf möglichst schonende Art wieder zu verflüssigen. Es gelang uns dies mit Hilfe von ätherischer Salzsäure.

Durch Einwirkenlassen von siedender 10 %iger ätherischer Salzsäure als auch von solcher in der Kälte auf gelatiniertes Holzöl erhielten wir nach Auflösung des gelatinierten Produktes und Entfernen der ätherischen Salzsäure flüssige Produkte von der Jodzahl 100—120, welche sich durch abermaliges Erhitzen wieder gelatinieren lassen.

Die Jodzahlen auch dieser Produkte stimmen mit den oben errechneten für ein bis zu 60 % in Dimeres verwandeltes Holzöl überein.

Die Art der Verknüpfung zweier Glyceridmoleküle muß man sich etwa in folgender Form vorstellen:



Die Schreibweise ist ähnlich der des Methylesters und wohl ohne weiteres verständlich.

Bei Betrachtung anderer möglicher Strukturformeln folgt aus den errechneten Jodzahlen, daß sie ausgeschaltet werden müssen. Untersucht man mit Hilfe der Formel die möglichen verschiedenen Gruppierungen in der Ebene, die bei einem derartigen Produkt auftreten können, so ergibt sich, daß dieselben sechs Säuren wie beim Methylester entstehen können, daß aber keine freie Eläostearinsäure entstehen kann, und diese ist denn auch beim Verseifen des gereinigten Festproduktes niemals gefunden worden.

Alle diese dimeren Polymerisationsprodukte zeichnen sich durch die Bildung eines Tetramethylenringes aus. Außer der Jodzahl ist eine weitere Stütze für unsere Annahme ein Nachweis dieses Vierringes. Wir sind mit Arbeiten in dieser Richtung beschäftigt.

Wir möchten an dieser Stelle noch einmal auf die immerhin merkwürdige Eigenschaft des Methyl- und Äthylesters gegenüber dem Glycerinester nicht zu gelati-

¹¹⁾ H. Wolff, Farbenztg. 18, 1171 [1912].

nieren hinweisen, um dadurch unsere Annahme, der Bildung eines dimeren Polymerisationsproduktes noch zu stützen.

Die Eigenschaft der Ester des Holzöls beim Erhitzen zu gelatinieren, scheint nach unserer Ansicht von der Molekülgröße oder Konstitution des bei der Veresterung beteiligten Alkohols abzuhängen. Wir haben außer dem Methyl- und Äthylester auch noch den Anyl- und den Glycolester untersucht und bei ersterem gefunden, daß er bis zu 30 % destillierbar ist während der 70 % betragende Rückstand gelatinierte. Der Glycolester wurde beim Erhitzen genau wie der Glycerinester, also Holzöl, fest. Bei dem Versuch, ihn zu destillieren, gab er noch eine Destillationszahl von 36, während Holzöl diejenige von 0 besitzt. Der übergegangene Teil bestand, wie nicht anders zu erwarten war, aus Zersetzungprodukten.

Bleiben wir vorläufig bei dem nicht gelatinierenden Methyl- und Äthylester einerseits und dem gelatinierenden Glycerinester anderseits.

Die Ansicht H. Wolffs über das Dickwerden gründet sich auf die Bildung eines Aggregationsproduktes nicht polymerer Struktur, bei dem die Fähigkeit, Brom oder Jod entsprechend dem Vorhandensein doppelter Bindungen zu addieren, irgendwie verloren gegangen sein soll, ähnlich wie bei dem Schellack durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure nach Harrises und Nagel die Fähigkeit sich mit Alkali zu verseifen, verloren geht.

Angenommen, diese Vorstellung wäre richtig. Wie ließe sich dann aber nach der Wolffschen Annahme das Annähern der Jodzahl des erhitzten Methylesters und Äthylesters an einen dem Dimeren entsprechenden Wert erklären, wo man doch beim Methylester und Äthylester von kolloidchemischen Prozessen absehen muß, da ja sonst auch ein Gelatinieren eintreten müßte? Nur durch Heranziehung einer neuen Hypothese erscheint dies möglich. Zwar werden auch Methyl- und Äthylester beim Erhitzen etwas zähflüssiger, jedoch ist die Viscositätszunahme so gering, daß sie auf Grund der Vergrößerung des Moleküls wie beim Voltolprozeß erklärt werden kann.

Geht man aber von der Annahme aus, daß sich ein dimeres Polymerisationsprodukt beim Holzöl ebenso wie beim Methylester und Äthylester bildet, so läßt sich mit der weiter oben ausgesprochenen Annahme, der Abhängigkeit der Gelatinierungsfähigkeit von der Molekülgröße des bei der Veresterung beteiligten Alkohols und der scheinbar ebenfalls damit zunehmenden Fähigkeit ein Aggregat zu bilden, einwandfrei das Dickwerden des Holzöls erklären, d. h. in Parallele stellen mit der schon bekannten Aggregation des Schellacks. Diese Analogie läßt sich ganz scharf herauspräparieren.

Wie wir schon früher erwähnten, gelang es uns durch Einwirkenlassen von sowohl kochender als auch kalter 10 %iger ätherischer Salzsäure, auf gelatiniertes Holzöl dieses wieder zu verflüssigen, aber nicht zu depolymerisieren.

Ferner gelang es, durch Einwirkenlassen von 10 %iger ätherischer Salzsäure auf rohes chinesisches Holzöl dieses zu gelatinieren. Das so erhaltene Produkt ist ebenso, wie das durch Erhitzen gelatinierte, in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Der Prozeß des Gelatinierens durch ätherische Salzsäure ist nicht ganz einfach zu reproduzieren. Es müssen dabei genau die Einwirkungsdauer und die Konzentration ausprobiert werden. Auch sind die Versuchsbedingungen wieder bei jedem Holzöl andere, wie ja auch jedes Holzöl verschiedene Zeit zum Gelatinieren durch Erhitzen braucht. Uns gelang es gewöhnlich, bei Einwirkung von

10 %iger ätherischer Salzsäure in der Kälte während 7 Stunden. Jedenfalls steht fest, daß Holzöl von der Jodzahl 100—120 durch ätherische Salzsäure koaguliert und festes Holzöl durch dasselbe Agens peptisiert werden kann, wobei keine Änderung der Jodzahl eintritt.

Wir haben hier also denselben umkehrbaren Prozeß vorliegen, wie beim Schellack, wo einmal das Harz durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure in Alkali unlöslich gemacht wird und anderseits derselbe unlöslich gewordene Schellack durch Behandeln mit 2 %iger alkoholischer Salzsäure¹²⁾ wieder in Alkali löslich gemacht werden kann. [A. 174.]

Die Isomerie des Guignetgrüns, eine Erscheinung der Korngröße.

Mitgeteilt aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule
Darmstadt

von LOTHAR WÖHLER und J. DIERSEN.

(Eingeg. 22.8. 1925)

Das Guignetgrün ist reines Chromoxydhydrat und entsteht technisch durch eine Schmelze aus Kaliumbichromat mit Borsäure und nachfolgende Behandlung mit heißem Wasser. Seine brilliantgrüne, lichte Lasurfarbe, die zu praktischer Verwendung für Tapeten- und Banknotendruck seit seiner Entdeckung in der Mitte des vorigen Jahrhunderts einladet, legt Isomerie als Ursache der krassen Farbverschiedenheit nahe. Hydrat isomeric wurde durch den einen von uns angenommen, als durch quantitative Messung große Tensionsunterschiede des Wassergehaltes festgestellt waren, und es gelang, gewöhnliches, gefälltes, schmutzig grau-violettes und säurelösliches Chromoxydhydrat geringen Dampfdruckes durch Erhitzen auf 250° im Druckrohr in das brilliantgrüne, säureunlösliche Guignetgrün größerer Dampftension überzuführen^{1).} Es wurde der notwendigen Borsäuremenge entsprechend die Zwischenbildung eines Chromborats: 2 Cr₂O₃ · 6 B₂O₃ neben Borax in der Schmelze angenommen mit nachfolgender hydrolytischer Spaltung desselben zum Chromoxydhydrat: 2 Cr₂O₃ · 3 H₂O gemäß der Wassermenge, die man beim Entwässern nicht unterschreiten zu dürfen schien, ohne den Farbton des Grüns zu ändern.

Die häufige Wiederholung der Versuche zur Umwandlung von reinstem gefälltem Chromoxydhydrat in Guignetgrün durch Erhitzen unter Wasser im Druckrohr schlug aber stets fehl. Es wurde daher schließlich an eine Verunreinigung als Ursache der früheren Umwandlung gedacht, ähnlich der Wirkung von schmelzendem Kochsalz, Borax, Soda u. a. bei der Kornvergröberung von rotem Eisenoxyd zum violetten „Caput mortuum“ oder Colcothar²⁾. Dazu kommt, daß die Bildung von Chromborat in der grünen Schmelze unwahrscheinlich wird, seitdem man weiß, daß Chromoxyd in schmelzender Borsäure nur spurenweise sich löst³⁾, und daß man ferner die Temperatur der Chromatschmelze von 750° nicht überschreiten darf, will man nicht gewöhnliches Chromoxyd statt Guignetgrün erhalten. Auch läßt sich die Borsäure der erkalteten Schmelze durch Destillation mit Methylalkohol ohne Zusatz einer Säure sehr leicht abdestillieren, nur die letzten 2—3 % bedürfen etwas längerer Zeit. Schließlich erhält man durch Zusammenschmelzen weder von Borax mit Chromsäure, noch von

¹⁾ D. R. P. 413 739.

²⁾ L. Wöhler u. Becker, Z. ang. Ch. 21, 1600—1605 [1908] und 24, 484—487 [1911].

³⁾ L. Wöhler u. Condrea, Z. ang. Ch. 21, 481—486 [1908].

⁴⁾ Görtler, Z. anorg. Ch. 40, 226 [1904].