

spektrum vorhanden sind, jedoch wurden genauere Messungen bisher nicht unternommen.

Bei einer anderen Versuchs-Anordnung wurde in 1 l Wasser 1 g Natriumazid und 1 ccm wäßrige käufliche Formaldoxim-Lösung gegeben und durch Erwärmen im CO_2 -Strom der Sauerstoff ausgetrieben. Die ganz schwach gelblich gefärbte Lösung wird unter Kühlung mit Kohlenbogen-Licht bestrahlt. Es treten fast momentan schneeweiße Liesegangsche Ringe und Schlieren auf, die sich langsam absetzen. Dieses Phänomen weist auf die fast momentane Bildung von Ferro-Ionen hin, die mit Ferrocyanhexa- und -pentacyan-Ionen reagieren und weiße Ferro-ferrocyan-komplexe bilden. Erst durch lange, intensive Bestrahlung (ca. 5 Min.) färbt sich der Inhalt des Kolbens violett. Das Licht spaltet aus Formaldoxim Sauerstoff ab, der das Ferro-aquo- in Ferri-aquo-salz verwandelt. Nach Entfernen der Lichtquelle verschwindet allmählich die violette Färbung, und es bildet sich wenig Berlinerblau.

Zusammenfassung.

In einer neutralen oder schwach kohlensauren, luft-freien Ferro-cyankalium-Lösung bilden sich im Kohlenbogen-Licht oder im direkten Sonnenlicht gewöhnliche Ferro-Ionen neben Pentacyan-aquo-ferroat-Ionen. In Gegenwart von Luft und Licht werden die gelben Ferroat-Ionen momentan zu tief violett gefärbten Pentacyan-aquo-ferriat-Ionen oxydiert, welche mit den erstgenannten unter Bildung höherer Komplexe reagieren, die wieder nur eine schwach gelbe Farbe besitzen. Gibt man zu dem zu bestrahlenden System Natriumazid, dann unterbleibt die erwähnte Komplexbildung, und es wird die gelbe Ferrocyankalium-Lösung direkt zu der tief violett gefärbten Kalium-pentacyan-aquo-ferriat-Verbindung oxydiert. In einem luft-freien System wird das Eisenatom im Ferrocyankalium infolge der Mobilisierung von Nebenvalenzen durch Licht aktiviert. Im Dunklen bildet sich die ursprüngliche inaktive Verbindung wieder rasch zurück.

In einem luft-haltigen System bilden sich im Licht neben gewöhnlichen Ferri- und Ferriat-komplex-Ionen auch noch Peroxo-Verbindungen, denen ein besonderes Oxydationsvermögen zukommt, worüber in der voranstehenden Abhandlung eingehender berichtet wurde.

431. G. Rankoff: Über die Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure mittels Schwefels.

[Aus d. Technolog. Institut d. Universität, Sofia.]
(Eingegangen am 12. August 1929.)

M., C. und A. Saytzeff¹⁾ haben gefunden, daß sich Ölsäure in Elaidinsäure verwandelt, wenn sie mit einer gesättigten NaHSO_3 - bzw. SO_2 -Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stdn. einer Temperatur von 180° bzw. 24 Stdn. einer solchen von 200° ausgesetzt wird. Dabei wurden von ihnen in der Reaktionsmischung SO_2 , H_2SO_4 und freier Schwefel festgestellt. A. Saytzeff²⁾ erklärte den Mechanismus dieser Umwandlung durch Anlagerung und Wiederabspaltung der Elemente der schwefligen Säure. Die auf obigem Wege erhaltene Elaidinsäure hatte den Schmp. 51–52°, während die von vielen anderen Autoren³⁾ aus Ölsäure und N_2O_3 gewonnene Elaidin-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 73 [1894].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 85 [1894].

³⁾ D. Holde u. K. Rietz, B. 57, 99 [1924].

säure den Schmp. 44–45° aufwies. Dieser Unterschied im Schmp. der Elaidinsäure führt zu der Annahme, daß die von M., C. und A. Saytzeff erhaltene Säure entweder mit der von anderen Autoren erhaltenen nicht identisch sei, oder daß die von ihnen gewonnene Säure eine Mischung von Elaidinsäure und Körpern mit höherem Schmp. darstelle; aber auch die Erklärung des Mechanismus der Umwandlung ist zu bezweifeln, da sie den Tatsachen nicht entspricht. Vor allem wurde von J. Bougoult und M. La Fosse⁴⁾ behauptet, daß sich Ölsäure mit NaHSO_3 nicht verbindet; aber auch M., C. und A. Saytzeff ist es nicht gelungen, die von ihnen vorausgesetzte „Sulfo-ölsäure“ zu isolieren. Außerdem wurde von Zd. H. Skraup⁵⁾, sowie von P. Neogi und M. P. Chaterji⁶⁾ bewiesen, daß H_2SO_3 auf Maleinsäure nicht isomerisierend wirkt, obwohl diese Säure sich mit NaHSO_3 verbindet.

F. Foerster, F. Lange, O. Droßbach und W. Seidel⁷⁾ haben gezeigt, daß sich SO_2 - und NaHSO_3 -Lösungen quantitativ verhältnismäßig rasch bei Temperaturen von 150–180° und sogar schon bei niedrigeren Temperaturen zersetzen gemäß den Bruttogleichungen:



Wenn man nun berücksichtigt, daß M., C. und A. Saytzeff bei 180° bzw. 200° arbeiteten (sie bemerken, daß die Umwandlung bei Temperaturen unter 175° nicht stattfindet), so ist es klar, daß sie die Elaidinierung unter Bedingungen ausführten, bei welchen die SO_2 - und NaHSO_3 -Lösungen sich gemäß 1 und 2 zersetzen; daraus folgt aber, daß NaHSO_3 bzw. H_2SO_3 nicht elaidinierend gewirkt haben, sondern irgendein infolge ihrer Zersetzung gebildeter Stoff. N. A. Menschutkin⁸⁾ hielt es für wahrscheinlicher, daß im gegebenen Falle H_2SO_4 das isomerisierende Agens ist, da sich bei der Reaktion H_2SO_4 bildet, und schlug den Autoren vor, Versuche mit verd. Schwefelsäure anzustellen. A. und M. Saytzeff⁹⁾ antworteten darauf, daß wäßrige Schwefelsäure nicht elaidinierend auf Ölsäure wirkt. Sobald aber auch die Schwefelsäure nicht elaidinierendes Agens ist, müssen wir annehmen, daß in diesem Falle der ausgeschiedene freie Schwefel elaidinierend gewirkt hat. Diese Annahme wird durch die Entdeckung von H. Freundlich und G. Schikorr¹⁰⁾, daß kolloidaler Schwefel die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure beschleunigt, gestützt.

Die Einwirkung von Schwefel auf Ölsäure bei 100–300° in Abwesenheit von Wasser ist schon vor langer Zeit erprobt worden, in keinem einzigen Falle wurde jedoch die Bildung von Elaidinsäure festgestellt¹¹⁾. Es war deshalb vor allem unsere Aufgabe, die Einwirkung von Schwefel auf Ölsäure unter den Bedingungen zu studieren, unter welchen M., C. und A. Saytzeff arbeiteten, d. h. in Gegenwart von Wasser; daher beziehen sich unsere Ver-

4) Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 397 [1913].

5) Monatsh. Chem. **12**, 107 [1891].

6) C. **1928**, II 1428. 7) Ztschr. anorgan. Chem. **128**, 245–342 [1923].

8) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **24**, 464 [1892].

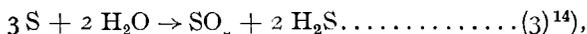
9) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **24**, 546 [1892].

10) Kolloidchem. Beih. **22**, 1 [1926].

11) C. **1833**, 815, **1835**, 607–623; A. **63**, 370 [1847]; C. **1887**, 882; Ztschr. angew. Chem. **1895**, 535.

suche in der vorliegenden Arbeit auf die Wirkung des Schwefels bei Gegenwart von Wasser¹²⁾.

Als Ölsäure mit 1% Schwefel in Gegenwart von Wasser 3 Stdn. bis auf 180° erhitzt worden war, hatte sich ungefähr die Hälfte in Elaidinsäure (Schmp. 44.4°, korr., $n_D = 1.4308$) umgewandelt. Wurde die Schwefelmenge erhöht, so erhielt man unter den gleichen Bedingungen zwar ebenfalls Elaidinsäure, doch war diese mit Stoffen von höherem Schmp. vermenget. Diese Stoffe konnten von uns nicht in reinem Zustand isoliert werden. Ihre Bildung scheint durch das Zusammenwirken zwischen der Ölsäure oder Elaidinsäure und dem ausgeschiedenen H₂S hervorgerufen zu sein. Bei allen Versuchen haben wir festgestellt, daß der Schwefel verschwindet und sich an seiner Stelle H₂S bildet, ferner unbedeutende Mengen H₂SO₄ und ein schwarzer Körper mit 54.32% S, welcher identisch zu sein scheint mit einem Stoff, den Fr. Knapp¹³⁾ aus Schwefel und Öl gewonnen hat. Die bei unseren Versuchen beobachtete Entstehung von H₂S ist eine Folge des Zusammenwirkens zwischen Schwefel und Ölsäure und nicht des Prozesses:



denn H₂S entwickelt sich immer, und zwar in bedeutenden Mengen, wenn Ölsäure mit Schwefel in Abwesenheit von Wasser, besonders auf Temperaturen über 150°, erhitzt wird; die sich bildende H₂SO₄ ist vielleicht eine Folge der Zersetzung von H₂S¹⁵⁾.

Wir wiederholten die Versuche von M., C. und A. Saytzeff mit NaHSO₃ und fanden, daß das Elaidinieren entgegen ihrer Behauptung auch bei Temperaturen unter 180° vor sich geht, und daß bei der Temperatur, bei welcher sie arbeiteten (180°) und sogar bei niedrigeren Wärmegraden (160°) in einer viel kürzeren Zeit (ca. 1 Stde.) in der Reaktionsmischung dieselben Veränderungen festzustellen waren, wie bei unseren Versuchen mit mehr als 1% Schwefel.

Die von ihnen beobachteten Veränderungen haben wir bei Temperaturen von 150° und darunter, sowie in einer kürzeren Zeit festgestellt. Bei diesen Versuchen erhielten wir Elaidinsäure vom Schmp. 44.4°, korr. und $n_D = 1.4308$, wobei wir feststellten, daß das Elaidinieren erst nach der Ausscheidung von freiem Schwefel beginnt, wodurch bestätigt wird, daß der Schwefel das elaidinierende Agens ist. Die uns zur Verfügung stehenden Daten sind allerdings noch ungenügend, um ein klares Bild bezüglich des Umwandlungs-Mechanismus von Ölsäure in Elaidinsäure unter der Einwirkung von Schwefel geben zu können. Nach den bisherigen Erfahrungen kann jedoch angenommen werden, daß der Schwefel bei der Umwandlung katalytisch wirkt; ob aber Schwefel selbst der wahre Katalysator ist oder

¹²⁾ Die Einwirkung von Schwefel auf Ölsäure in Abwesenheit von Wasser wird Gegenstand einer anderen Abhandlung sein. Vorläufig möchte ich nur mitteilen, daß beim 1-stdg. Erhitzen von 10 g Ölsäure mit 0.3 g Schwefel auf 180° im zugeschmolzenen Rohr nach dem Abkühlen die Ölsäure zu einer Krystallmasse erstarrte und beim Öffnen der Röhre H₂S entwich. ¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 305 [1891].

¹⁴⁾ Die Frage, ob Schwefel Wasser beim Kochen etwa nach dem Schema 3 zu zersetzen vermag, ist noch nicht einwandfrei entschieden; s. Gmelin-Krauts Handbuch d. anorgan. Chem., 7. Aufl. [1905], I, S. 377 und Abeggs Handbuch d. anorgan. Chem. [1927], I, 1, S. 211.

¹⁵⁾ Gmelin-Krauts Handbuch d. anorgan. Chem., 7. Aufl. [1905], I, S. 401.

ein uns unbekannter Stoff, der sich aus Schwefel und Ölsäure gebildet hat, kann heute noch nicht gesagt werden.

Beschreibung der Versuche.

A. Versuche mit Ölsäure, Schwefel und Wasser.

Zu den Versuchen wurden Ölsäure „Kahlbaum“ mit der Jod-Zahl (nach Hanus) 89,38 und Schwefelblumen (gewaschen, D. A. B. 5) verwendet, die vorher mit destilliertem Wasser, dann mit absol. Alkohol gewaschen und schließlich bei 60° im CO₂-Strom getrocknet waren. In eine Glasröhre wurden eine abgewogene Menge Schwefel und darauf nach und nach gleiche Volumina Wasser und Ölsäure hineingegeben, worauf die Röhre zugeschmolzen und während einer gewissen Zeit einer bestimmten Temperatur ausgesetzt wurde¹⁶⁾; darauf ließ man die Röhre bis auf 16–17° abkühlen und beobachtete die in der Reaktionsmischung vorgegangenen Veränderungen. In den Fällen, wo die Ölsäure-Schicht krystallisiert war, wurde die Röhre geöffnet und dabei nach dem Geruch und mittels feuchten Bleiacetat-Papiers auf H₂S untersucht. Nach Schmelzen der Krystallmasse im Wasserbade bei ca. 60° wurde die Reaktionsmischung in einen Kochbecher gefüllt; nach dem Abkühlen bis auf 16–17° war dann die Ölsäure-Schicht auf der wäßrigen Flüssigkeit erstarrt. Die auf diese Weise gewonnene Masse wurde von der wäßrigen Flüssigkeit abgenommen und 2–3-mal mit Wasser gekocht, bis aller H₂S verflüchtigt war; dabei ließ man nach jedem Kochen die Masse abkühlen, entfernte die erhärtete Schicht und fügte die wäßrige Lösung der Versuchs-Flüssigkeit hinzu. Die so von H₂S und Schwefelsäure-Spuren befreite Krystallmasse wurde oberflächlich mit Filtrierpapier abgetrocknet und dann gewogen, hiernach auf einem Tonteller abgesaugt und wieder gewogen. Schließlich wurden das Schmelzen im Wasserbade (ca. 60°) und die Reinigung, vorerst durch Umkrystallisieren aus dem gleichen Volumen 95-proz. Alkohol bei 0° und darauf aus dem gleichen Volumen über Natrium destilliertem Äther bei –15 bis –20° vorgenommen, bis ein konstanter Schmp. erzielt war oder die Krystallmasse sich derart verringert hatte, daß die weitere Reinigung unmöglich erschien. In Fällen, wo sich eine Elaidinsäure von konstantem Schmp. (44,4°, korr.) ergeben hatte, wurde zur Identifizierung die Refraktion bestimmt, wie auch der Schmp. einer Mischung der bei unseren Versuchen gewonnenen Elaidinsäure mit einer solchen, die aus Ölsäure und salpetriger Säure nach D. Holde und K. Rietz¹⁷⁾ gewonnen worden war. In allen Fällen wurde der Endkörper, welcher nach dem Umkrystallisieren der Masse erhalten worden war, durch Schmelzen mit Kalium qualitativ auf Schwefel geprüft, wobei das Vorhandensein von Schwefelkalium durch Silberplättchen und Nitroprussidnatrium-Lösung nachgewiesen wurde. Die wäßrige Lösung wurde filtriert und bis zur gänzlichen Vertreibung

¹⁶⁾ Die Temperatur-Erhöhung bis auf 120° dauerte ca. 40 Min., von 120–150° ca. 20 Min. und von 150–180° ca. 30 Min. Die Abkühlung von 180° auf 150° dauerte ca. 10 Min., von 150° auf 120° ca. 10 Min. und von 120° auf die Zimmer-Temperatur ca. 30 Min. Die Temperatur wurde mit ± 3° Schwankung in gleicher Höhe gehalten. Die Versuchs-Zeit wurde vom Augenblick der erreichten Versuchs-Temperatur bis zum Augenblick des Verlöschens des Brenners gerechnet. Die Erhitzungs- und Abkühlungs-Intervalle sind nicht gering genug; daher können die Angaben über den Temperatur-Einfluß auf die Umwandlungs-Dauer, besonders bei Temperaturen über 140°, wo die Elaidinierung verhältnismäßig rasch von statten geht, nur als vorläufige bewertet werden.

¹⁷⁾ B. 57, 99 [1924].

des H_2S gekocht, sodann in der bekannten Weise mit $BaCl_2$ auf H_2SO_4 geprüft. In einigen Fällen wurde die sich bildende H_2SO_4 quantitativ durch Titrieren mit $\frac{1}{20}$ -NaOH bestimmt. Der harte, schwarze Stoff, welcher auf dem Filter zurückblieb, wurde zuerst mit heißem Alkohol, dann mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen; darauf wurde sein Verhalten beim Erhitzen unter Luft-Zutritt und in einem Fall sein Schwefel-Gehalt bestimmt. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

20 g Ölsäure + 22 ccm H_2O , 3 Stdn. auf 180° erhitzt.

S g	Krystallmasse				Flüssigkeit		
	Farbe	Aus- beuteg	Schmp. d. gereinigt.	n_D^{100}	H_2S	H_2SO_4 g	schwarzer Körper g
0.2	lichtgelb	1.3	44.4 ¹⁸⁾	1.4308	+	Spuren	—
0.4	gelb	12.5	65.4 ¹⁹⁾	—	+	Spuren	0.0320
0.6	braun	12.3	67.4 ¹⁹⁾	—	+	0.0043	0.0406
0.8	braun	14.7	68.2 ¹⁹⁾	—	+	0.0063	0.0432

Die Versuche zeigen deutlich, daß mit 1% Schwefel reine Elaidinsäure erhalten wird, und daß mit Erhöhung der Schwefelmenge keine große Veränderung der Gesamtmenge der gewonnenen Krystallmasse eintritt; dagegen erhöht sich die Menge der Stoffe, die höher schmelzen als Elaidinsäure. Die Versuche zur Bestimmung der Temperatur-Einflüsse auf die Umwandlungs-Dauer der Ölsäure, wobei auf den Beginn nach dem ersten Erhärten der Ölsäure bei 17° geschlossen wurde, ergaben ungefähr folgende Resultate:

0.3 g S + 10 g Ölsäure + 11 ccm H_2O

t ^o . . .	180	170	160	150	140
Min. . .	15	15	30	50	130

B. Versuche mit Ölsäure und Natriumbisulfit-Lösung.

Für die Versuche wurden Ölsäure „Kahlbaum“ mit der Jod-Zahl (nach Hanus) 89.46 und eine frisch bereitete, gesättigte $NaHSO_3$ -Lösung verwendet. Das Erhitzen und Verarbeiten der Krystallmasse wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei A.

20 g Ölsäure + 22 ccm gesättigt. $NaHSO_3$ -Lösung

t ^o	Dauer des Erhitzens Stdn.	Krystallmasse				Flüssigkeit				
		Farbe	Aus- beuteg	Schmp. d. gereinigt.	n_D^{100}	H_2S	H_2SO_3	H_2SO_4	schwarzer Stoff	S
180	3 ²⁰⁾	braun	11.6	57.6 ²⁰⁾	—	+	—	viel	0.0486	—
150	3 ²¹⁾	weiß	5.2	44.4 ²¹⁾	1.4308	—	+	viel	—	+
140	4 ²¹⁾	weiß	2.5	44.4 ²¹⁾	1.4308	—	+	viel	—	+

¹⁸⁾ Dieser Schmelzpunkt veränderte sich nicht mehr.

¹⁹⁾ Es sind dies Schmelzpunkte des Endproduktes, welches nach dem Umkrystallisieren erhalten wurde. Diese Körper enthalten Schwefel.

²⁰⁾ Bei 180° geht die Elaidimerung auch innerhalb 1-stdg. Erhitzungs-Dauer vorstatten; der entstehende Körper ist schwefel-haltig.

²¹⁾ Bei 150° wurde nach 2-stdg. Erhitzen freier Schwefel ausgeschieden, die Ölsäure erhärtete jedoch nicht; die Erhärtung erfolgte vielmehr erst nach weiterem 1-stdg. Erhitzen auf 150° . Bei 140° schied sich nach 3-stdg. Erhitzen freier Schwefel aus, die Ölsäure erhärtete jedoch ebenfalls nicht. Das Erhärten erfolgte erst nach weiterem 1-stdg. Erhitzen. Der Schmp. veränderte sich nicht weiter.

Die Versuchs-Ergebnisse zeigen, daß bei 180° Elaidinsäure mit Körpern von höherem Schmp. vermischt erhalten wird, daß man reine Elaidinsäure nur bei 150° und unter 150° erhält, und daß die Elaidinierung erst nach der Ausscheidung von freiem Schwefel beginnt; aus einem Vergleich der Angaben über die Versuchs-Serien bei 150° und 140° ist zu ersehen, daß bei der ersten Serie die Elaidinierung viel schneller vonstatten ging.

Die Studien über die Ölsäure und andere Säuren ihrer Reihe, sowie über einige Öle werden fortgesetzt.

Sofia, im Juli 1929.

**432. Erich Rosenhauer, Werner Wirth und
Rudolf Königer: Über Chromierfarbstoffe: Chromotrop 2 R
(I. Mittel.).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. September 1929.)

Chromierfarbstoffe sind gewisse sauer-ziehende Farbstoffe, deren Färbungen auf Wolle durch Behandlung mit Chromverbindungen (Chromaten, weniger häufig Chromisalzen) an Licht-, Wasch- und insbesondere Walkechtheit außerordentlich gewinnen; sie spielen eine wichtige Rolle in der Wollechtfärberei. Bei diesen Chromierfärbungen handelt es sich um stabile innerkomplexe Farbstoff-Chromsalze, die man kurz als Chromlacke bezeichnet. Einige von diesen Chromlacken sind in neuerer Zeit in Substanz isoliert und unter den Namen Ergan- und Erganonfarben, Neolanfarben, Mercerolfarben, Palatinechtfarben in den Handel gebracht worden; sie liefern ebenfalls sehr echte Färbungen.

Verwendet man zur Chromierung ein Chromisalz (Chromalaun, Chromchlorid, Chromfluorid), dann liegen die Verhältnisse einigermaßen klar; der Chromierfärbung liegt die Bildung eines Chromlacks mit dem unveränderten Farbstoff zugrunde, der schon von vornherein beizenziehenden Charakter hat. Über die Art der mittels Chromaten (Kaliumdichromat, Ammoniumchromat) erhaltenen Chromierfärbungen dagegen herrscht in der Literatur ziemliche Verworrenheit; man ist fast allgemein auf Vermutungen angewiesen. Lediglich der mittels Kaliumdichromats auf der Faser erzeugte braune Chromlack der farblosen Chromotropsäure (I) ist aufgeklärt. Hier bildet erst ein Oxydationsprodukt der Chromotropsäure, die Juglon-3,6-disulfonsäure (II)¹⁾ (8-Oxy-1.4-naphthochinon-3,6-disulfonsäure) den braunen Lack. Es ist verständlich, daß man nach diesem einfachen Beispiel eines durchgreifenden oxydativen Eingriffs den Chromaten ganz allgemein oxydierende Wirkungen zuschrieb, zumal wenn bei der Chromierung eine starke Farbvertiefung eintrat.

Wir haben zunächst mit dem Studium der Chromierfärbung der sog. Chromotrope begonnen, roten bis blauen Farbstoffen, die zu den für die Chromierung so wichtigen *o*-Oxy-azofarbstoffen gehören. Sie entstehen

¹⁾ vergl. Albrecht, Ztschr. angew. Chem. 1928, 617.