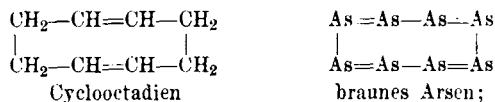


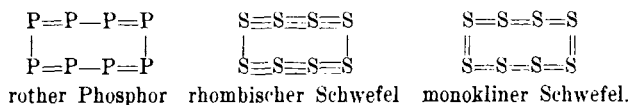
Ueber Thiozonide,  
 ein Beitrag zur Kenntniss des Schwefels und seiner  
 ringförmigen Verbindungen;  
 von *Hugo Erdmann*.

### I. Allgemeines.

Ringförmige Bindung von acht gleichen Atomen findet man beim Kohlenstoff<sup>1)</sup> und beim Arsen<sup>2)</sup>:



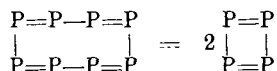
aber auch der Phosphor in seiner rothen und der Schwefel in seinen gewöhnlichen gelben Modificationen ist der merkwürdigen Körperklasse der Achtringe zuzurechnen:



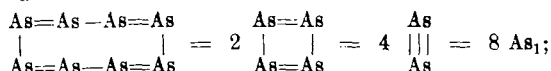
Alle diese Achtringe sind in der Wärme unbeständig; aber die Art und Weise, in der sie sich zersetzen, ist abhängig von der individuellen Natur des betreffenden Grundstoffes. Der Achtring kann in zwei Vierringe übergehen, die entweder beständig sind:

<sup>1)</sup> Willstätter und Veraguth, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905, **38**, 1975; Harries, daselbst 1908, **41**, 671.

<sup>2)</sup> Erdmann und Reppert, diese Annalen 1908, **361**, 1.



oder sich, wenigstens unter dem Einfluss molekularer Richtungskräfte weiter spalten:



der Achtring kann sich aber auch zu amorphen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen, gallertartigen oder gummiartigen Körpern polymerisieren. Derartige Producte liegen offenbar in dem plastischen Schwefel sowie im Dicyclooctadien und Polycyclooctadien<sup>3)</sup> vor; sie entstehen namentlich leicht bei Gegenwart von Säuren, sowie von Oxyden oder Halogeniden saurer Natur (Schwefeldioxyd, Fluorbor). Für den amorphen Schwefel ist die Abhängigkeit seiner Bildung von der Anwesenheit derartiger polymerisirender Zusätze namentlich durch Smith und Holmes<sup>4)</sup> nachgewiesen worden; den naheliegenden Schluss auf die Natur des amorphen Schwefels haben diese Autoren nicht gezogen.

Ein Achtring kann aber auch zerfallen unter Bildung kürzerer offener Ketten, die als Bruchstücke des Ringes aufzufassen sind; der Vorgang ist dann etwa vergleichbar der Bildung des Isoprens bei der trockenen Destillation des Kautschuks<sup>5)</sup>. Trotz zahlreicher Arbeiten über die verschiedenen Phasen des Schwefels<sup>6)</sup> war bisher noch kein Anhaltspunkt dafür gewonnen worden, ob ein solcher Zerfall in kürzere Atomketten auch beim achtatomigen Schwefel stattfindet. Eine vollständige Theorie über die Vorgänge im flüssigen Schwefel muss,

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1905, **38**, 1980 und 1908, **41**, 676.

<sup>4)</sup> Zeitschrift f. physik. Chemie 1906, **54**, 274.

<sup>5)</sup> Williams, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1860, 495; Tilden, daselbst 1882, 405.

<sup>6)</sup> Ausser den bereits angezogenen Arbeiten vergl. namentlich Smith, Holmes und Hall, Zeitschrift f. physik. Chemie 1905, **52**, 602 sowie Hoffmann und Rothe, daselbst 1906, **55**, 113.

wie Koppel<sup>7)</sup> ganz richtig hervorhebt, erst noch geschaffen werden.

Soviel steht freilich fest, dass der gewöhnliche Schwefel  $S_8$  beim Erhitzen schliesslich in zweiatomigen Schwefeldampf  $S_2$  übergeht; und auch das dürfte sich bei sorgfältigem Studium der Litteratur nicht mehr leugnen lassen, dass bei dieser Reaction ein intensiv gefärbtes, sehr reactionsfähiges, labiles Zwischenproduct entsteht. Scheidet sich doch erhitzter Schwefel beim Abkühlen auf  $160^0$  sogar in zwei durch einen deutlichen Meniskus von einander getrennte Flüssigkeiten verschiedenen specifischen Gewichts und verschiedener Farbe<sup>8)</sup>. Smith und Holmes haben diese neue Modification des Schwefels, im Gegensatze zu  $S_8$ , als  $S_x$  bezeichnet<sup>9)</sup>. Im Folgenden wird nun nachgewiesen werden, dass  $x=3$  ist, dass also die reactionsfähige, labile, dunkelfarbige Form des Schwefels ein Analogon des Ozons ist. Diese Schwefelform soll als Thiozon bezeichnet werden:



Das Thiozon in reinem Zustande zu erhalten, be-  
gegnet ebenso grossen oder vielleicht noch grösseren  
Schwierigkeiten, als sie beim Ozon auftreten. Sein Nach-  
weis geschieht daher am besten durch Einwirkung  
auf *organische Verbindungen*<sup>10)</sup>. Gerade die Temperatur

7) Naturwissenschaftl. Rundschau 1906, **21**, 317.

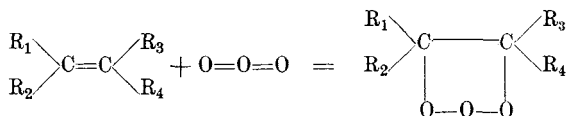
8) Vgl. Hoffmann und Rothe a. a. O., Seite 119, Figur 5.

9) Smith und Holmes, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1902, **35**, 2992.

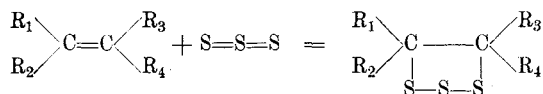
10) Die nachfolgend meist nur ganz auszugsweise mitgetheilten  
Ergebnisse gründen sich auf eine grössere Zahl von Versuchs-  
reihen, welche von mir zu verschiedenen Zeiten und aus ganz  
verschiedenartigem Anlass angestellt wurden. Die Anfänge  
dieser Schwefelarbeiten reichen bis vor das Jahr 1890 zurück.  
Erst jetzt, wo die gemeinsame Ursache der bis dahin in vielen  
Punkten räthselhaften Erscheinungen erkannt worden ist, theile  
ich aus meinen Erfahrungen dasjenige mit, was von allge-  
meinerem Interesse ist.

von  $160^{\circ}$ , bei welcher der Schwefel in zwei von einander getrennten flüssigen Phasen auftritt, ist geeignet zur Durchführung sehr vieler anorganischer und namentlich organischer Schwefelreactionen. Es wird zu zeigen sein, dass bei diesen Reactionen der Schwefel zunächst und vornehmlich in der Form  $S_3$  zur Einwirkung gelangt.

Durch die Arbeiten von Harries und seinen Mitarbeitern<sup>11)</sup> ist festgestellt worden, dass Ozon auf ungesättigte Verbindungen zunächst unter Bildung von Ozoniden oder Polyozoniden einwirkt, indem sich an jede doppelte Bindung ein Molekül Ozon anlagert nach dem Schema:

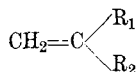


Durch Einwirkung von Schwefel bei etwa  $160^{\circ}$  auf ungesättigte organische Verbindungen erhält man in vollkommen analoger Weise *Thiozonide* oder *Polythiozonide*:

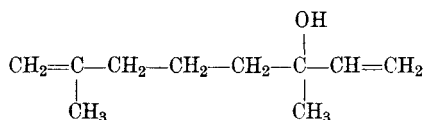


Die so gebildeten Thiozonide und Polythiozonide unterliegen freilich in den meisten Fällen sehr leicht weiteren Veränderungen, was bei ihrer den Ozoniden analogen Constitution nicht Wunder nehmen kann. Nicht alle ungesättigten Verbindungen eignen sich daher gleich gut zum Studium dieser Reaction. Ganz besonders leicht scheinen sich Thiozonide zu bilden aus solchen Körpern, welche doppelt gebundenes Methylen in Endstellung enthalten, also nach dem Schema

<sup>11)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1904, **37**, 839ff.; 2708; daselbst 1905, **38**, 1195; 1908, **41**, 673.



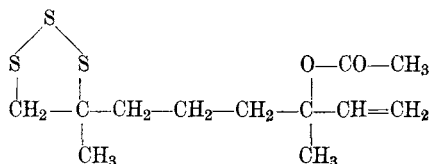
constituirt sind. Diese Gruppe befindet sich nun in dem Linalool, und zwar zweimal, wenn für diesen Alkohol die Limonenform<sup>12)</sup>



angenommen wird. Die Reaction ist daher am ausführlichsten beim Linalool und seinem Acetylcster studirt worden.

## II. Terpenabkömmlinge.

Thiozonid des Linalylacetats,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_3$ .



<sup>12)</sup> Semmler, Die ätherischen Oele (Veit & Cie., Leipzig 1905) Band I, Seite 502. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche erklären sich am zwanglosesten unter der Annahme, dass das Linalool mit Schwefel in der Limonenform reagirt. Die Constitutionsformeln werden daher auf dieser Grundlage entwickelt werden. Es bedarf aber wohl keines besonderen Hinweises, dass sich auch aus der ursprünglich von Tiemann und Semmler (Ber. d. D. Chem. Ges. 1895, 28, 2131) aufgestellten Terpinolenform ganz ebenso gut ein Monothiozonid und ein Dithiozonid ableiten lässt. Diese kleine Unsicherheit, die gegenwärtig bezüglich der Linaloolformel noch herrscht, ist also für das Wesen der hier geschilderten neuen Körperklasse von keiner Bedeutung.

Bis 150° bleibt Schwefel nahezu vollkommen ohne Einwirkung auf Linalylacetat. Erst gegen 160°, d. h. bei der für die Bildung von Thiozon S<sub>3</sub> charakteristischen Temperatur, beginnt plötzlich eine sehr lebhaft wirkung. Erhitzt man höher, so wird die Reaction unter spontaner Temperatursteigerung leicht sehr heftig und das gebildete Thiozonid fällt weiterer Zersetzung anheim. Namentlich bei Anwendung grösserer Materialmengen muss daher auf sorgfältige Einhaltung des richtigen Wärmegrades geachtet werden. Ein analysenreines Product erhält man nach folgender Vorschrift:

25 g reines Linalylacetat vom specifischen Gewicht 0,901 bei 19° (Siedepunkt 105—107° bei 13 mm) werden mit 12 g reiner Schwefelblüthe in einem Oelbade 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Zunächst bilden sich zwei Schichten, der unter dem wasserhellen Linalylacetat liegende geschmolzene Schwefel färbt sich röthlich und nun wallt die Flüssigkeit bald lebhaft auf, sodass das in Dampf verwandelte Linalylacetat durch einen Rückflusskühler zusammengehalten werden muss. Beide Schichten vereinigen sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche allmählich zähflüssig wird. Die Beendigung der Reaction erkennt man daran, dass beim Erkalten kein Schwefel mehr auskrystallisirt. Schwefelwasserstoff oder irgend ein anderes Gas entweicht dabei nicht, die Reactionsmasse stellt ein einheitliches Additionsproduct dar und zeigt die Zusammensetzung des Thiozonides C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

0,2700 g Thiozonid gaben 0,4802 Kohlendioxyd und 0,1703 Wasser.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> = 290,1	
C	48,57	48,50
H	6,89	7,05

Bei einem anderen Versuche wurden 20 g Linalylacetat mit 9,8 g Schwefelblüthe<sup>13)</sup> mehrere Tage auf

<sup>13)</sup> Wendet man Schwefel in Form von aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirtem rhombischen Schwefel an, so dauert der Additions-

155° erhitzt. Durch das lange Erhitzen verflüchtigte sich trotz des Rückflusskühlers etwas Linalylacetat (Gewichtsabnahme 2,08 g) und dem entsprechend blieb etwas Schwefel ungelöst, der in Form eines einheitlichen Krystalls von rhombischem Querschnitt beim Erkalten wieder heraus kam. Die Zusammensetzung des flüssigen Reactionsproductes war aber wieder diejenige eines Monothiozonides.

Dieses Monothiozonid wird aus Linalylacetat auch dann erhalten, wenn der Schwefel in grossem Ueberschusse angewandt wird; das Acetyl schützt offenbar die benachbarte Doppelbindung vor der Einwirkung des Thiozonids  $S_3$ . Dies ist durch zahlreiche Versuche festgestellt worden; denn da das Linalool (siehe unten) sich ganz anders verhält, erschien der mit Linalylacetat erhaltene Befund zunächst überraschend. So wurden z. B. bei einem Versuch 20 g Linalylacetat mit 20 g Schwefel 8 Stunden lang im Oelbade auf 160° erhitzt. Aus der erhaltenen Schmelze wurden durch mechanische Trennung von dem flüssigen Reactionsproduct nach dem Waschen mit Aether 9,5 g Schwefel unverändert wieder gewonnen. Wenn man die Löslichkeit des Schwefels in dem Aether vernachlässigte, hätte sich also der Schwefelgehalt des Reactionsproductes zu 34,5% berechnet, gegen 32,9% bei dem reinen Monothiozonid. In Wirklichkeit war aber noch etwas Schwefel in den Waschäther hineingegangen und das Reactionsproduct zeigte, trotz des grossen Schwefelüberschusses und des langen Erhitzens fast genau die Zusammensetzung des reinen Monothiozonides.

---

process viel länger und lässt sich kaum zu Ende führen. Ob das günstige Ergebnis auf die feine Vertheilung der Schwefelblüthe zu schieben ist, welche eine innige Mischung mit dem Linalylacetat ermöglicht, oder auf die condensirende Wirkung des auch der reinsten Schwefelblüthe in kleinen Mengen anhaftenden Schwefeldioxyds, wurde noch nicht untersucht.

0,2210 g gaben 0,3995 Kohlensäure und 0,1378 Wasser.

0,1745 g, in Baryumsulfat verwandelt, ergaben einen Gehalt von 33,10% Schwefel.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{20}O_2S_3 = 290,1$	
C	48,57	49,27
H	6,89	6,97
S	32,90	33,10

War somit bewiesen, dass das Linalylacetatmolekül nicht mehr als drei Atome Schwefel zu addiren vermag, so blieb noch die weitere Frage zu beantworten, ob diese drei Atome Schwefel wirklich gleichzeitig in Form von Thiozon  $S_3$  aufgenommen werden, oder ob das Linalylacetat etwa zunächst nur ein, dann vielleicht zwei und erst in der Schlussreaction drei Schwefelatome addirt. Bei der letztgenannten Auffassung würde die hier als Thiozonid bezeichnete Verbindung als das Endglied einer ganzen Reihe von Schwefelungsprocessen erscheinen, deren Formulirung nach anderen Gesetzen erfolgen müsste. Diese Frage konnte dadurch entschieden werden, dass man eine kleine Menge von Schwefel auf überschüssiges Linalylacetat einwirken liess. Bei einem solchen Versuche mussten sich die niedrig geschwefelten Zwischenproducte zeigen, wenn solche überhaupt entstanden. Trotz häufiger Wiederholung derartiger Reactionen ist es aber nie gelungen, ein niedriger geschwefeltes Product als das Monothiozonid zu fassen.

So wurden z. B. bei einem Versuche 14,7 g Linalylacetat mit nur 2,5 g Schwefel mehrere Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt. Beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasserdampf gingen 8,1 g eines nur schwach gefärbten flüchtigen Oeles über, welches sich bei der fractionirten Destillation als im Wesentlichen aus unverändertem Linalylacetat bestehend erwies. Ein kleiner Theil freilich war bei der Wasserdampfdestillation zu freiem Linalool verseift worden. Es wären also höchstens 6,6 g, sicher nicht viel mehr als ein Drittel des ange-



wandten Linalylacetats in Reaction getreten und das entstandene Additionsproduct musste mindestens 27,4% Schwefel enthalten, während sich für einen Körper  $C_{12}H_{20}O_2S$  nur 14,0% und für  $C_{12}H_{20}O_2S_2$  doch immer nur 24,6% Schwefel berechnen. In der That war aber das Sammeln des unveränderten Linalylacetats aus einer grossen Menge übergegangenen Destillationswassers nicht ganz verlustlos verlaufen und das Reactionsproduct zeigte nach dem Trocknen durch einen warmen Kohlendioxydstrom sehr annähernd die Zusammensetzung des Monothiozonides  $C_{12}H_{20}O_2S_3$ .

- I. 0,1942 g gaben 0,3478 Kohlendioxyd.<sup>14)</sup>  
 II. 0,1540 g „ 0,2780 „ und 0,0900 Wasser.  
 III. 0,1143 g „ 0,2591 Baryumsulfat.

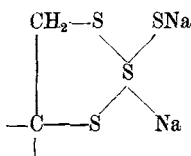
	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{12}H_{20}O_2S_3 = 290,1$	I.	II.	III.
C	48,57	48,84	49,22	—
H	6,89	—	6,54	—
S	32,90	—	—	30,96.

Diese Versuche berechtigen also zu dem Schlusse, dass der Schwefel auf Linalylacetat in der Form von Thiozon  $S_3$  reagirt und dass das erste und einzige dabei entstehende Additionsproduct das Monothiozonid  $C_{12}H_{20}O_2S_3$  ist.

Das Thiozonid des Linalylacetats bildet einen schwarzbraunen, ziemlich dickflüssigen Syrup von eigenthümlichem Geruche, unlöslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, aber löslich in Essigäther und Nitrobenzol. An der Luft absorbirt es sehr leicht Sauerstoff und muss daher in wohlgefüllten, sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Das specifische Gewicht des frisch dargestellten Thiozonids, nach der Pyknometermethode bestimmt, betrug 1,133 bei 23°.

<sup>14)</sup> Die Wasserbestimmung ging durch einen Unfall verloren.

Die *chemischen Eigenschaften* dieser Substanz sind höchst bemerkenswerth. Sie zeigt nämlich eine ganz eigenartige *amphotere* Natur, indem sie sowohl als Thiosäure als auch als Thiobase aufzutreten vermag. Als Thiosäure liefert sie Verbindungen mit Schwefelalkalimetall, wie sich sofort zeigt, wenn man sie mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelnatrium zusammen bringt. In reinem Weingeist so gut wie unlöslich, wird das Thiozonid von einer solchen weingeistigen Sulfdlösung in sehr reichlicher Menge mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen unter Bildung des entsprechenden Thiosalzes, des thiozonidsauren Natriums  $C_{12}H_{20}O_2S_4Na_2$ . Vermuthlich enthält dieses Thiosalz wieder, wie das Thiozon, ein vierwerthiges Schwefelatom in der durch das Schema



characterisirten Bindungsform. Rein konnte das Thiosalz bisher nicht erhalten werden. Beim Eingiessen seiner alkoholischen Lösung in Wasser zerlegt es sich rasch, indem Schwefelnatrium in Lösung geht, das Thiozonid sich aber in Form einer feinen Emulsion abscheidet.

Viel überraschender noch ist das Verhalten des Thiozonids gegen die Salze und die Sulfide von *Schwermetallen*. Mit den Chloriden von Quecksilber, Wismuth, Antimon, Arsen werden in geeigneten Lösungsmitteln charakteristische Niederschläge erhalten, welche freilich nicht leicht in analysenreinem Zustande zu gewinnen sind. Besonders bemerkenswerth ist aber das Verhalten der *Edelmetallsalze* gegen das Thiozonid des Linalylacetats.

Zunächst wurde die *Goldverbindung* einem näheren Studium unterworfen. Als Ausgangsmaterial diente ein aus dem Schmelzfluss krystallisirtes Goldchlorid von der Zusammensetzung  $\text{HAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und einem Goldgehalt von 51,17%. Es war ohne Rückstand löslich in absolutem Aether sowie in Essigäther mit schön goldgelber Farbe. In verdünnter wässriger Lösung bei 0° mit Schwefelwasserstoff gefällt, ergab es einen Niederschlag von schwarzem Schwefelgold, welcher abgesaugt, mit wenig Alkohol und Aether gewaschen und sofort im Vacuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung des Sesquisulfides  $\text{Au}_2\text{S}_3$  zeigte.

Versetzt man eine Lösung von Goldchlorid in Aether oder Essigäther mit einer gleichen Lösung des Thiozonids und lässt das Lösungsmittel verdunsten, so entweichen Ströme von Salzsäuregas und der meist etwas harzige, braune Rückstand stellt eine *Goldverbindung* des Thiozonids dar, unlöslich in Wasser und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in Essigäther mit goldgelber Farbe, leicht in ätherischen Oelen, sowie in Nitrobenzol. Wird eine kleine Menge der Goldverbindung z. B. auf einem Porzellantiegeldeckel auf freier Flamme erhitzt, so schmilzt sie zunächst zu einem schwarzen Oel. Beim höheren Erhitzen zersetzt sich die Verbindung unter Verbreitung eines eigenthümlichen Kautschukgeruches und hinterlässt das Metall auf dem Porzellan in Gestalt eines *zusammenhängenden, schön glänzenden Goldüberzuges*. Analog verhalten sich die Lösungen der Verbindung in ätherischen Oelen und in Nitrobenzol: schreibt oder malt man mit diesen Lösungen auf Porzellan oder Glas, so hinterbleibt beim Erhitzen die braunschwarze Thiozonidgoldverbindung, dann tritt der kautschukartige Geruch auf und schliesslich erstrahlen die Schriftzüge in *reinem Goldglanz*.

Diese Reaction ist ganz charakteristisch für Thio-

zonide; ich habe mich vergeblich bemüht, aus anderen organischen Schwefelverbindungen ähnliche Goldsalze zu erhalten. So wurde z. B. aus Zimmtsäureester ein schön krystallisirendes Sulfid erhalten, welches aus Alkohol in grossen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $114^{\circ}$  herauskam. Als aber Goldchlorid, aus 0,98 g reinem gefälltem Gold hergestellt, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, in eine warme Lösung von 1,04 g Zimmtsäureestersulfid in 30 ccm absolutem Alkohol eingegossen wurde, fand gar keine Einwirkung statt. Beim Erkalten kam das Sulfid unverändert heraus. Versetzte man dagegen die warme Mischlösung mit Ammoniak, so fiel freilich das Gold in gelben Flocken heraus, die aber keine organische Schwefelverbindung waren, sondern lediglich aus Knallgold bestanden.

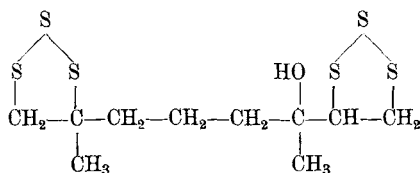
Es wurde nun versucht, die Zusammensetzung der Thiozonidgoldverbindung dadurch zu bestimmen, dass äquimolekulare Lösungen von Goldchlorid und von dem Thiozonid des Linalylacetats in Essigäther (MV = 10000) mit einander titrirt wurden. Ein Molekül Goldchlorid scheint drei Moleküle Thiozonid zu verbrauchen; eine glatte Endreaction konnte aber nicht erhalten werden, weil das Reactionsproduct im Essigäther nicht unlöslich ist. Ich habe mich daher darauf beschränkt, die Existenz der Goldverbindung des Thiozonids vollkommen sicher zu stellen und muss die Frage nach ihrer molekularen Zusammensetzung vorläufig noch offen lassen.

Um dem Einwande zu begegnen, dass die unter stürmischer Salzsäureentwicklung verlaufende Einwirkung von Goldchlorid auf das Thiozonid ihre Ursache in einer Abspaltung von Schwefelwasserstoff habe, welcher das Goldchlorid in Schwefelgold verwandle, bin ich bei den folgenden Versuchen von fertigem Schwefelgold ausgegangen. 0,2385 g Schwefelgold wurden mit 10 ccm einer Lösung des Thiozonids in Essigäther über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage noch drei Stunden

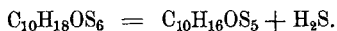
im Thermostaten bei 26° geschüttelt. Die braunrothe Färbung der Lösung ging dabei in ein *reines Goldgell* über und das klare Filtrat hinterliess beim Abdampfen und Glühen 0,0067 g Gold. Es war also Schwefelgold in eine organische, in Essigäther nicht mehr unlösliche Verbindung umgewandelt worden und zwar war die Einwirkung erheblicher, als es nach dem Gewichte des in der Lösung enthaltenen Goldes den Anschein haben könnte. Der Rückstand, obwohl nicht ganz verlustlos gesammelt, wog nämlich nach dem Auswaschen und Trocknen 0,3413 g; obwohl Gold in Lösung gegangen war, hatte das Schwefelgold an Gewicht nicht abgenommen, sondern es war eine beträchtliche *Gewichtszunahme* eingetreten. Ein erheblicher Theil des entstandenen Thiozonidgoldsalzes befand sich also (neben unverändertem Schwefelgold) im ungelösten Rückstande, wie schon aus dem beim Erhitzen dieses Rückstandes auftretenden eigenartigen Kautschukgeruch geschlossen werden konnte.

Bei einem neuen Versuche wurden 0,391 g Schwefelgold mit 10 ccm Thiozonid zwei Stunden im Oelbade auf 160° erwärmt. Das Schwefelgold nahm wieder an Gewicht zu (um etwa 0,05 g) und 0,004 g Gold ging in Lösung. Ein Tropfen dieser Lösung hinterliess beim Erhitzen auf Porzellan einen violetten Fleck. Es ist dies die Farbe des *Goldlüsters*; die Eigenschaften des Glanzgoldes erhalten die Thiozonidlösungen erst bei grösserer Concentration.

*Physiologisches Verhalten des Thiozonids.* — Das physiologische Verhalten des Linalylacetatthiozonids ist bemerkenswerth. Reibt man es in genügender Verdünnung in die Haut eines Menschen ein, so scheint es in erheblichem Maasse resorbirt zu werden. Der Schwefel wird im Laufe von etwa 5 Tagen durch den Harn wieder ausgeschieden als schwefelsaures Salz. Die Untersuchungen über den näheren Vorgang hierbei sind noch nicht beendet.

*Dithiozonid des Linalools.*

Freies Linalool nimmt beim Erhitzen mit Schwefel auf  $160^{\circ}$  zwei Moleküle Thiozon  $S_3$  auf; der Schwefelverbrauch entspricht genau der Bildung des Dithiozonids. Dennoch war es selbst bei vorsichtigstem Erhitzen nicht möglich, diesen Körper in unverändertem Zustande zu isoliren. Sehr bald nachdem die Addition begonnen hat, macht sich nämlich eine leichte Gasentwicklung bemerkbar. Das Gas erwies sich als Schwefelwasserstoff und seine Menge entsprach nach vollendeter Reaction der Gleichung



25 g Linalool wurden mit 30 g Schwefel im Oelbade drei Stunden auf  $160$ — $170^{\circ}$  erhitzt. Es entstand unter Schwefelwasserstoffabspaltung eine homogene, dicke, braune Masse mit einem Gehalte von über 50% Schwefel, welche in der Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{16}OS_5$  entsprach.

Auch bei dieser Reaction ist die Zusammensetzung des Productes innerhalb weiter Grenzen unabhängig von dem Mengenverhältniss der angewandten Ausgangsmaterialien. So wurden z. B. bei einem Versuche 21 g Linalool mit nur 21 g Schwefel einige Stunden auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Auch bei diesem Versuche war, trotz ungenügender Schwefelmenge, das Dithiozonid entstanden. Nach Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung und Beseitigen des unangegriffenen Linalools durch einfaches Erhitzen entsprach das Reactionsproduct fast genau der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}OS_5$ , mit nur ganz geringem Manco an Schwefel.

0,2050 g gaben 0,2905 g Kohlendioxyd und 0,1010 g Wasser.  
 0,4490 g „ 1,6400 g Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}OS_5 = 310,1$	
C	38,41	38,63
H	5,16	5,51
S	51,31	50,18

Das Dithiozonidproduct aus Linalool ist erheblich dickflüssiger und noch schwerer löslich als das Monothiozonid aus Linalylacetat. Es löst sich jedoch, ausser in alkoholischem Schwefelnatrium, ziemlich leicht in ätherischen Oelen und diese Lösung ist mit Essigäther und auch mit Aceton mischbar.

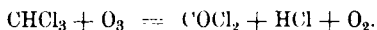
#### *Verhalten des Linalools und des Linalylacetats gegen Ozon.*

Nach den mit dem Schwefel gemachten Erfahrungen war anzunehmen, dass das Linalool leicht Ozon addiren würde, und zwar musste es unter Bildung eines Dithiozonides doppelt soviel Ozon verbrauchen als Linalylacetat, bei welchem nach den oben entwickelten Anschauungen das Acetyl die benachbarte Doppelbindung vor der Addition von Ozon ebenso gut bewahren konnte, wie dies bei der Addition von Thiozon beobachtet worden war. Die intensiv blaue Farbe des Ozons lud dazu ein, diese Frage auf titrimetrischem Wege zu entscheiden, indem eine gemessene Menge Ozonlösung bis zur Farblosigkeit mit Linaloollösung oder Linalylacetatlösung von bekanntem Gehalte versetzt werden konnte.

Die bisher bekannten Lösungsmittel für Ozon: flüssiger Sauerstoff oder flüssiger Stickstoff<sup>15)</sup> eignen sich wegen ihres niedrigen Siedepunktes nicht zu dieser Arbeit; bei gar zu niedrigen Temperaturen ist das Ozon nicht mehr genügend reactionsfähig. Bis nahe auf seinen

<sup>15)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904, **37**, 4740; daselbst 1906, **39**, 1208.

Schmelzpunkt abgekühltes Chloroform löst durchgeleitetes Ozongas zu einer schön blauen Flüssigkeit, aber diese Lösung ist nicht sehr beständig. Etwa im Laufe einer Viertelstunde entfärbt sie sich spontan, indem das Chloroform oxydirt wird:



Ein sehr geeignetes Lösungsmittel für derartige Titrationen wurde dagegen eben in diesem Oxydationsproduct des Chloroforms, in dem *Phosgen* gefunden. Phosgen nimmt bei niederer Temperatur beträchtliche Mengen von Ozon auf unter Bildung einer schön blauen Lösung; die Lösung zeigt beim Aufbewahren eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Will man concentrirte Lösungen herstellen, so kann man mit der Temperatur bis zum Gefrierpunkte des Aethers ( $-117^\circ$ ) heruntergehen, denn der bis jetzt nicht bekannte Schmelzpunkt des Phosgens wurde zu  $-118^\circ$  ermittelt. Bei dieser Temperatur hat das Ozon keine sehr grosse Tension mehr und löst sich daher sehr reichlich. Für den vorliegenden Zweck waren indessen so concentrirte Lösungen nicht nothwendig und eine Temperatur von etwa  $-70^\circ$  genügte.

Etwa 200 ccm frisch destillirtes Phosgen wurden in einem Kölbchen in einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aether, die sich ihrerseits in einer grossen versilberten Weinhold'schen Schale befand, auf etwa  $-70^\circ$  abgekühlt und durch Durchleiten eines ozonisirten Sauerstoffstromes mit Ozon gesättigt. Zur Titration dienten Lösungen von Linalool und Linalylacetat in Tetrachlorkohlenstoff, deren Molekularvolumen 10000 betrug (1,53 g bzw. 1,95 g zu 100 ccm gelöst). Die Titration wurde in kalibrierten vierwandigen unversilberten Weinhold'schen Gefässen ausgeführt: das Gefäss wurde zunächst durch Ausspülen mit flüssiger Luft gehörig abgekühlt, dann je 25 ccm der schön blauen Ozonlösung eingefüllt und mit Linaloollösung oder Linalylacetatlösung auf farblos titirt. Im Mittel von je 3 ziemlich



gut übereinstimmenden Titrationsen wurden von der Linaloollösung 2,1 ccm, von der äquimolekularen Linalylacetatlösung dagegen 4,6 ccm verbraucht, also etwas mehr als *das Doppelte*. Durch diese Versuche scheint mir genügend dargethan, dass die Einwirkung des Ozons auf Linalool und Linalylacetat ganz analog derjenigen des Thiozons  $S_3$  verläuft, dass nämlich aus dem Linalool ein Diozonid, aus dem Linalylacetat dagegen nur ein Monoazonid entsteht. Wenn von dem Linalylacetat *etwas mehr* als das Doppelte verbraucht wurde, so erklärt sich dies leicht durch den Umstand, dass das Linalylacetat sowohl auf Thiozon als auch auf Ozon überhaupt etwas langsamer einwirkt als das freie Linalool.

Von einer weiteren Verfolgung der Einwirkung des Ozons auf diese Verbindungen wurde zunächst Abstand genommen, da Herr Harries<sup>16)</sup> die Producte der Reaction bei dem freien Linalool bereits näher studirt hat und darüber demnächst publiciren wird.

Bei den im Vorstehenden beschriebenen experimentellen Arbeiten über das Ozonid und Thiozonid des Linalylacetats sowie über das Diozonid und Dithiozonid des freien Linalools wurde ich von Herrn Dr. Rudolf Reppert auf das Eifrigste unterstützt.

---

### III. Die Schwefelfarbstoffe als Abkömmlinge des Thiozons.

Nach den im Vorstehenden geschilderten Ergebnissen lag es nahe, auch die organischen Schwefelfarbstoffe in gleicher Weise zu deuten. In der That wurden bei der Darstellung und Untersuchung verschiedener Schwefelfarbstoffe von mir eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche, an sich überraschend und schwer verständlich, eine einfache

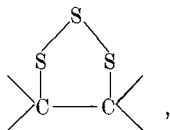
---

<sup>16)</sup> Nach gütiger Privatmittheilung.

Lösung finden durch die Annahme, dass die erste Einwirkung der „Schwefelschmelze“<sup>17)</sup> in einer Addition von Thiozon  $S_3$  an das organische Ausgangsmaterial besteht, dass also die primären Schwefelfarbstoffe *Thiozonide* oder *Polythiozonide* sind. In wie weit diese primären Producte schon in der Schmelze selbst vielleicht noch weitere Umwandlungen erleiden, bedarf natürlich in jedem einzelnen Falle einer besonderen Untersuchung. Jedenfalls zeigen sämtliche Producte der typischen Schwefelschmelze noch drei wichtige Eigenschaften der Thiozonide: Unlöslichkeit in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, charakteristische Löslichkeit in Alkalisulfiden und äusserste Leichtoxydirbarkeit durch den Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur<sup>18)</sup>. Namentlich der letztere Umstand erschwert die analytische Thätigkeit auf diesem Gebiete ganz ausserordentlich und eine eingehende Verfolgung des Gegenstandes würde daher

<sup>17)</sup> Vidal, D. R.-P. 84632 vom 21. October 1893 und D. R.-P. 85330.

<sup>18)</sup> In der Rohschmelze werden die Schwefelfarbstoffe noch durch die Anwesenheit von Natriumpolysulfid vor der oxydirenden Einwirkung der Luft geschützt. Es genügt aber, das in Alkohol bekanntlich leicht lösliche Polysulfid durch Auskochen mit Weingeist zu entfernen, damit die porösen Rückstände sich bei einfachem Lagern an der Luft in neue Farbstoffe von völlig anderer Nuance verwandeln. So werden nach dem D. R.-P. der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrication in Berlin No. 109456 vom 26. März 1899 (Friedländer Band V, 425) aus schwarzen Farbstoffen *blaue* erzeugt. Der charakteristische Ring



welchem sowohl chromophore als auch substantive Eigenschaften zuzukommen scheinen, bleibt bei solchen *gelinden* Oxydationen erhalten. Es findet offenbar nur eine Addition von Sauerstoff statt, indem vermuthlich das mittelständige Schwefelatom in vierwerthige oder sechswerthige Form übergeht.

den der vorliegenden Abhandlung gesetzten Rahmen weit überschreiten. Ich beschränke mich also darauf, hier die bis jetzt festgestellten allgemeinen Gesichtspunkte aufzuführen, welche für die Zugehörigkeit der Schwefelfarbstoffe zur Gruppe der Thiozonide sprechen.

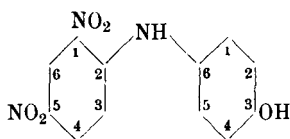
Gelegentlich einer Untersuchung des *Schwefelschwarz* der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation zu Berlin<sup>19)</sup> konnte ich feststellen, dass ein Gemisch von Dinitroxydiphenylamin und Pikraminsäure, mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmolzen einen anderen Effect giebt als das Gemisch des aus Dinitrooxydiphenylamin hergestellten Schwefelfarbstoffes mit dem aus Pikraminsäure gewonnenen. In dem Kampfe um zahlreiche Schwefelfarbstoffpatente ist ein derartig neuer Effect der „Simultanschmelze“ oft von der einen Seite behauptet, von der anderen wieder heftig bestritten worden. In dem genannten Falle liess sich der Nachweis, dass in der Simultanschmelze ein neuer Farbstoff entsteht, nicht nur durch Farbstärke und Nuance der Ausfärbungen, sondern auch durch Verwendung von  $\beta$ -Naphthylamin oder  $\alpha$ -Naphthylamin als Lösungsmittel feststellen. Die drei in Rede stehenden Farbstoffe (aus Dinitrooxydiphenylamin allein, aus Pikraminsäure allein und aus einer Mischung beider) wurden im Oelbade bei 200° 10 Minuten lang mit der fünfzigfachen Menge Naphthylamin digerirt und filtrirt. Sie gingen zwar nur theilweise in Lösung, aber mit verschiedenen charakteristischen Färbungen.

Erinnern wir uns an die mannigfaltigen Condensationsvorgänge, welche oxydirende Körper in einem Gemische organischer Substanzen (z. B. in einem Gemische von Anilin und o-Toluidin) veranlassen, so wird leicht verständlich, dass ein dem Ozon ähnlicher Körper, das

<sup>19)</sup> Deutsche Patentanmeldung A. 6685 vom 25. September 1899; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation VI, 694; Schultz und Julius, tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. IV. Aufl. (Berlin 1902) Seite 295.

Thiozon  $S_3$  auf ein Basengemisch ganz anders einwirken kann als auf dessen Componenten. Wir brauchen also keineswegs unsere Zuflucht zu der Hypothese von Vidal<sup>20)</sup> zu nehmen, welcher z. B. in dem von ihm aus p-Amidophenol dargestellten Schwarz einen Abkömmling des Tetraphentritiazins erblickt. Abgesehen davon, dass gar nicht einzusehen ist, woher bei einem solchen Tetraphentritiazinabkömmling die Leichtlöslichkeit in Schwefelalkalien kommen sollte, stehen einer solchen Hypothese noch andere schwerwiegende Bedenken entgegen.

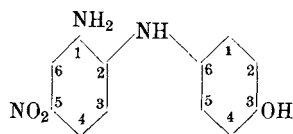
In der ersten Phase der Einwirkung ist die Schwefelschmelze ein starkes Reductionsmittel, welches Nitrokörper, Nitroamine, Indophenole und selbst Polynitroverbindungen glatt zu den entsprechenden Amidokörpern reducirt. Als Beispiel dienen hier folgende mit Oxydinitrodiphenylamin



vom Schmelzp.  $187^\circ$  angestellte Laboratoriumsversuche. 100 g krystallisirtes Schwefelnatrium,  $\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{ aq}$ , wurden in einem Porzellanbecher im Oelbade mit 25 g Schwefel und 20 g Wasser zusammengeschmolzen. Als die Schmelze die Temperatur von  $86^\circ$  erreicht hatte, wurden auf einmal unter lebhaftem Umrühren 20 g Oxydinitrodiphenylamin zugegeben. Die Temperatur der Schmelze stieg dabei spontan auf  $114^\circ$  und ihr Volumen betrug 110 ccm. Sie wurde sofort mit Eiswasser auf 600 ccm verdünnt, zu der nunmehr lauwarmen Flüssigkeit eine Lösung von 60 g Salmiak in 150 ccm siedendem Wasser gegeben und schnell durch bereit gehaltene Faltenfilter filtrirt. Auf den Filtern bleibt Schwefel und etwas harzige Substanz zurück. Aus dem Filtrat

<sup>20)</sup> Chemisches Centralblatt 1899, Band II, 747.

krystallisirt auf Zugabe einer concentrirten Lösung von weiteren 60 g Salmiak Nitramidooxydiphenylamin



gemischt mit Diamidooxydiphenylamin. Die Scheidung gelingt leicht durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure, wobei salzsaures Diamidooxydiphenylamin sehr schön auskrystallisirt. Genau der gleiche Ansatz wurde noch einmal wiederholt, aber die Schmelze zur Beseitigung des bei dem ersten Versuche noch gefundenen Nitramidooxydiphenylamins einige Zeit in einem auf  $130^{\circ}$  erwärmten Oelbade weiter erhitzt. Schon nach 20 Minuten begannen sich Kryställchen von freiem Diamidooxydiphenylamin auszuschcheiden und nach 25 Minuten war die Schmelze bereits breiförmig. Sie wurde jetzt aus dem Oelbade herausgenommen, um langsam zu erkalten. Nach dem Erkalten wurden 100 ccm Salzwasser vom specifischen Gewicht 1,19 zugegeben, abgesaugt und die Base zuerst mit 100 ccm Salzwasser, dann mit 20 ccm destillirtem Wasser nachgespült. Dem destillirten Wasser wurden aber, damit die Base sich nicht schon auf dem Filter oxydiren sollte, 5 ccm Disulfidlösung (specifisches Gewicht 1,19) zugegeben. Das so erhaltene Diamidooxydiphenylamin wog nach dem Trocknen auf dem Thonteller 9,6 g entsprechend  $61,5\%$  der Theorie. Aus den Mutterlaugen kam bei längerem Stehen noch mehr heraus. Das Nitramidooxydiphenylamin ist characterisirt durch seine Farbstoffnatur: die salzsaure Lösung ist intensiv gelb und färbt Filtrirpapier beim Angiessen lebhaft an. Das Diamidooxydiphenylamin giebt dagegen mit verdünnter Salzsäure eine ganz farblose Lösung, welche, ausser der Fällbarkeit durch concentrirte Salzsäure, folgende Re-

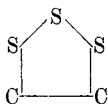
actionen liefert. Bringt man einen Tropfen auf Filtrirpapier und daneben einen Tropfen Sodalösung, so wird die Grenzzone blau; berührt man dagegen mit Dichromatlösung, so giebt es eine rothe Grenzzone. Diese Reactionen werden durch die Anwesenheit von Nitramidooxydiphenylamin nicht gestört, da die Diamidobase viel weiter diffundirt und daher im farblosen Rand ausserhalb der gelben Zone auftritt.

Gegenüber der Thatsache nun, dass die meisten Schwefelfarbstoffe sich von *Amidokörpern* oder gar von Polyaminen ableiten, erscheint es sehr auffallend, dass diese Farbstoffe bei der Autoxydation an der Luft *freie Schwefelsäure* abspalten. Aus Sulfiden oder Disulfiden könnten durch solche Oxydation höchstens Amidosulfosäuren entstehen, Substanzen vom Typus etwa der Sulfanilsäure, welche bekanntlich nur relativ schwach sauer und keineswegs ätzend ist. Es ist aber genugsam festgestellt, dass bei der freiwilligen Oxydation der Schwefelfarbstoffe wirklich freie Schwefelsäure auftritt, und zwar in solcher Menge, dass die Faser der damit gefärbten Stoffe unter gewissen Umständen beim Aufbewahren durch die entstehende Säure vollständig zerfressen wird.<sup>21)</sup> Auch diese merkwürdige Thatsache erklärt sich aber auf die einfachste Weise, wenn wir in den Schwefelfarbstoffen die Thiozongruppe —S—S—S— annehmen. Bei der Oxydation dieser Gruppe können nur die beiden endständigen Schwefelatome mit dem organischen Rest verbunden bleiben, das mittelständige Schwefelatom muss dagegen in Form von Schwefelsäure abgespalten werden. So wird die geringe Beständigkeit der Schwefelfarben gegen Chlorkalklösung verständlich:

---

<sup>21)</sup> Vgl. H. Erdmann, die Fortschritte der Farbenindustrie im Jahre 1899, *Chemische Industrie* 1901, S. 52; Römer, Streifzug in das Gebiet der Vidalfarbstoffe, *Färberzeitung* 1900, 372 und 394.

durch die energische Oxydationswirkung wird die chromophore Gruppe



endgültig unter Schwefelsäureabspaltung zerstört. Auch dass die Schwefelfarbstoffe bei energischer Reduction Schwefelwasserstoff abspalten, stimmt damit überein. Diese Reaction ist characteristisch und dient zur Erkennung der Schwefelfarben auf der Faser<sup>22)</sup>. Sulfhydrate oder Disulfite von Thiazinfarbstoffen, wie sie Friedländer<sup>23)</sup> in den Schwefelfarbstoffen vermuthet hat, könnten diese Reaction nicht geben. Ris<sup>24)</sup>, dem die leichte Abspaltbarkeit von Schwefelwasserstoff bei der Reduction derartiger Verbindungen bereits aufgefallen ist, hat die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Schwefel an Stickstoff gebunden sei. Irgend einen Beweis für diese Vermuthung hat aber Ris nicht gegeben und es darf wohl daran erinnert werden, dass der Schwefelstickstoff ein indifferentere, gar nicht so leicht reducirbarer Körper ist. Es erscheint demnach natürlicher anzunehmen, dass der als Schwefelwasserstoff abspaltbare Schwefel nicht an Stickstoff gebunden ist, sondern an zwei andere Schwefelatome.

Bei einer Untersuchung auf dem Gebiete des *Katigenmarineblaus*<sup>25)</sup> der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld wurde nun eine weitere zu-

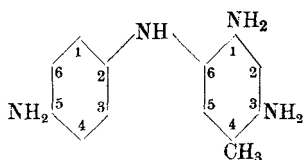
<sup>22)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Die Thiogenfarbstoffe nach dem Stande des Jahres 1904, Seite 20.

<sup>23)</sup> Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Band VI, 614.

<sup>24)</sup> Ueber schwefelhaltige Verbindungen aus p-Amidophenol und Oxyazobenzol, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1900, **33**, 796. — Die auf Grund dieser Anschauung entwickelten Constitutionsformeln finden sich im D. R.-P. 122850 der Firma Geigy & Cie. in Basel vom 3. Jan. 1900.

<sup>25)</sup> Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, IV. Aufl., Seite 289.

nächst sehr überraschende Beobachtung gemacht, für welche die Thiozontheorie ebenfalls die einfachste Erklärung giebt. Durch gemeinsame Oxydation von p-Amidophenol mit m-Tolylendiamin durch Chlorkalklösung und nachfolgende Reduction mit Natriumhydrosulfid wurde glatt das Leukoindophenol



erhalten. Als 76,8 g dieser Base in Form einer zehncprocentigen Paste (angewandt 768 g Paste) mit 107 g Schwefelnatriumlösung (enthaltend 26 g  $\text{Na}_2\text{S}$ ) und 45 g Schwefel kurze Zeit in einem offenen Gefäße im Sieden erhalten worden waren (man stellte zuerst die Polysulfidlösung her und trug die ganze Menge der Paste auf einmal in die siedende Lösung ein), entstand eine braune Schmelze, die mit wenig Wasser in einem Glaskolben gespült und in einem auf 160—170° erhitzten Oelbade unter Rückfluss gekocht wurde. Die Innentemperatur soll 110° betragen; bleibt sie niedriger, so kocht man im offenen Kolben weiter, bis diese Temperatur erreicht ist und setzt dann den Rückflusskühler wieder auf. Nach Einstellung der Temperatur wird noch etwa 10 Stunden weiter gekocht. Die Schmelze wurde mit 4 Litern warmem Wasser verrieben, allmählich auf 85° gebracht und 15 ccm Natronlauge von 27% Gehalt zugegeben. Aus der grünschwarzen Lösung fiel durch mehrstündiges Einleiten von Luft in der Wärme in Folge spontaner Oxydation in reichlicher Menge ein *blauer* Farbstoff aus, der abgenutscht, im Trockenkasten getrocknet, dann zerrieben, nochmals getrocknet und fein gepulvert wurde. Die Ausbeute betrug im Mittel von zwei gut übereinstimmenden Versuchen 47,7 g. Eine Probe des Farbstoffes löste sich in Schwefelnatrium mit blauer Farbe.



Auch in seinen sonstigen Reactionen und in seinen Färbeeigenschaften stimmte dieser Farbstoff, der im Folgenden als Katigenmarineblau bezeichnet werden soll, vollständig mit dem Immedialblau CR der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M.<sup>26)</sup> überein, mit welchem er doch vermöge seiner Darstellung unmöglich völlig identisch sein konnte.

Zum Vergleich wurde daher Immedialblau hergestellt durch Verschmelzen von 75 g krystallisirtem Schwefelnatrium mit 30 g Schwefel, 20 g Wasser und 15 g Oxydinitrodiphenylamin vom Schmelzpt. 187°. Bei 70° wurde das Nitramin in die Polysulfidschmelze eingetragen, wobei die Temperatur spontan auf 107° stieg, obwohl die Schmelze aus dem Heizbade herausgenommen war. Nach beendeter Reduction (vergleiche oben S. 152) wird die Mischung wieder in das auf 160° gebrachte Oelbad eingesetzt und von Zeit zu Zeit je 10 ccm Wasser zugegeben, um das Trockenwerden zu verhüten. Die Schmelze wird bald dick und nimmt eine Temperatur von 113—114° an. Nach etwa 3 Stunden wurde kein Wasser mehr zugegeben, sodass die Schmelze in dem jetzt bis 170° erhitzten Oelbade zur Trockene kam. Sie wurde gepulvert, ohne das Gefäss aus dem Heizbade zu entfernen und ergab eine Ausbeute von 56 g Trockensubstanz. Diese Schmelze enthält *Immedialschwarz*: unter Zusatz von Schwefelnatrium, etwas Soda und reichlich Glaubersalz auf Wolle ausgefärbt, lieferte sie eine Ausfärbung, welche etwa der Handelsmarke Immedialschwarz FF extra entsprach und etwas grünlicher war als Immedialschwarz C extra. Namentlich schwächere Ausfärbungen waren stark grünlich. Die Umwandlung des schwarzen Farbstoffes in den blauen kann, ausser

<sup>26)</sup> D. R.-P. 103869 vom 24. October 1897; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, Band V, 423; Schultz und Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, IV. Aufl., 272, 288.

durch Durchleiten von Luft durch die wässrige Lösung der Schmelze, auch mittelst *Wasserstoffsperoxyd* erfolgen. Das letztere Verfahren hat den Vorzug, dass es sich auch auf die *fertigen Ausfärbungen* anwenden lässt. Die durch reichliches Spülen mit Wasser vom Schwefelnatrium und von allen sonstigen löslichen Salzen völlig befreiten schwarzen Ausfärbungen geben beim Umziehen in einem Bade, welches im Liter 8 ccm dreiprocentiges Wasserstoffsperoxyd und 16 ccm Salmiakgeist enthält, in etwa 10 Minuten ein volles schönes Dunkelmarineblau.

Gemäss seiner Darstellungsmethode characterisirte sich obiges Katigenmarineblau als ein *Toluolderivat* und war somit als ein Methylabkömmling des Immedialblaus anzusprechen. Da nun diese beiden Homologen in ihren physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich waren und gemäss ihrer ganzen Natur an eine Entscheidung mit Hilfe der Elementaranalyse kaum gedacht werden konnte, lag es nahe, die Methyle in Form von *Methan* zur Abspaltung zu bringen, welches dann leicht gemessen werden konnte. Die Zinkstaubdestillation, welche schon so oft bei widerspenstigen Körpern zur Lösung wichtiger Fragen geführt hat, schien auch hier das richtige Mittel zur Analyse an die Hand zu geben. In der That genügte es, ein Verbrennungsrohr mit einer Mischung von Katigenmarineblau und Zinkstaub zu beschießen und, nach Verdrängung der Luft durch einen Strom reinen Wasserstoffs, in einem elektrisch geheizten Röhrenofen gelinde zu erhitzen, um in einer stark gekühlten Vorlage<sup>27)</sup> eine genügende Menge von Gruben-

<sup>27)</sup> An eine gewöhnliche Vorlage schloss sich eine Waschflasche mit Natronlauge, dann ein in flüssiger Luft gekühltes Gefäss und endlich, zum Festhalten der flüchtigsten Zersetzungsproducte, eine Vorlage, die durch flüssigen Stickstoff gekühlt wurde, der durch ein Vacuum bis nahe auf seine Krystallisationstemperatur ( $-210^{\circ}$ ) heruntergebracht war. Die Destillation fand im Wasserstoffstrome statt, und unter diesen Umständen blieb kein Methan in dem nur mit flüssiger Luft

gas zu condensiren, welches nach dem Fractioniren durch Schmelzpunkt ( $-184^{\circ}$ ) und seinen Siedepunkt (etwa  $-160^{\circ}$ ) characterisirt und nach dem Wiedervergasen gemessen werden konnte. Bei jedem einzelnen Versuche wurden etwa 100 ccm reines Methan erhalten. Hiermit schien ein bequemes Mittel an die Hand gegeben, um das nach obiger Methode dargestellte Katigenmarineblau vom Immedialblau zu unterscheiden. Als aber der nicht-methylirte Farbstoff der Zinkstoffdestillation unterworfen wurde, ergab sich merkwürdiger Weise, dass dieses reine Benzolderivat ebenfalls Methan lieferte, wenn auch nur etwa in der halben Ausbeute. Dieses zunächst ganz räthselhafte Ergebniss erklärt sich in folgender Weise. Bei der Bildung des Schwefelfarbstoffes lagern sich Thiozongruppen  $S_3$  an die Doppelbindungen des Benzols an. Wenn die so gebildeten Thiozonide oder Polythiozonide nun bei der Zinkstaubdestillation in ähnlicher Weise zerfallen, wie dies Harries für die Zersetzung der Ozonide durch Wasser nachgewiesen hat<sup>28)</sup>, so muss der Benzolkern gesprengt werden und aus den Spaltungstücken kann sich unter dem reducirenden Einflusse des Zinkstaubs Methan bilden.

Ganz zuverlässige Analysen freier Schwefelfarbstoffe im reinen krystallisirten Zustande liegen bisher nicht vor. Indessen mag bemerkt werden, dass sich aus der Untersuchung der krystallisirten Disulfitverbindung eines blauen Schwefelfarbstoffes für diesen Farbstoff die Formel  $C_{14}H_{12}N_2S_3O_4$  ergeben hat<sup>29)</sup>. Wie man sieht, enthält

---

abgekühlten Gefässe. Alles Methan schied sich vielmehr in krystallisirter Form in der durch Stickstoff abgekühlten Vorlage ab, nur noch durch Kohlenoxyd verunreinigt, welches in Folge seines niedrigen Siedepunktes ( $-190^{\circ}$ ) beim Fractioniren leicht entfernt werden konnte.

<sup>28)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1904, 37, 839 ff.

<sup>29)</sup> Leopold Cassella & Cie., Frankfurt a. M., D. R.-P. No. 135952 vom 22. September 1901; Friedländer, Band VI, 639.

diese Formel gerade drei Schwefelatome und steht daher keineswegs im Widerspruche mit der Annahme, dass der zu Grunde liegende Farbstoff durch Addition von Thiozon  $S_3$  an Dimethylamidooxydiphenylamin (und nachfolgende Sauerstoffaufnahme (vgl. Seite 150) entstanden ist.

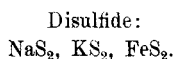
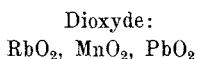
#### IV. Theorie der anorganischen Polysulfide.

Bei der Herstellung der substantiven Schwefelfarbstoffe, von denen der vorhergehende Abschnitt handelte, spielt *Natriumpolysulfid* eine wesentliche Rolle. Während Schwefel allein erst bei  $160^\circ$  in Thiozon  $S_3$  übergeht und daher bei niedrigerer Temperatur gar nicht oder doch kaum merklich auf organische Substanzen einzuwirken pflegt, beginnen die bei Gegenwart von Schwefelnatrium vorgenommenen Schwefelschmelzen schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur zu reagiren. Es war daher zu vermuthen, dass das Natriumpolysulfid und damit die anorganischen Polysulfide überhaupt in einer bestimmten Beziehung zum Thiozon stehen.

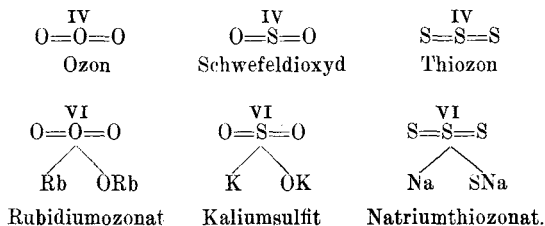
Bei der Durchsicht der diesbezüglichen Litteratur ergiebt sich, dass das Verhalten der Alkali- und Alkaliertmetalle gegen Schwefel bis jetzt theils gar nicht, theils nur äusserst dürftig untersucht worden ist. Herr Dipl.-Ing. Fritz Hiller hat es unternommen, diese Lücke durch eine neue Untersuchung auszufüllen. Soviel scheint aber bereits jetzt festzustehen, dass die bisher untersuchten Alkali-metalle sich gegen Schwefel in der Wärme ebenso verhalten, wie z. B. das Rubidium<sup>30)</sup> gegen Sauerstoff. Braune *Dioxyde* auf der einen Seite, rothe bis gelbe *Disulfide*

<sup>30)</sup> Erdmann und Köthner, Liebigs Annalen, 1897, 294, 55.

auf der anderen Seite sind das directe Product dieser Reactionen:

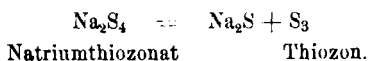


Braunstein, Bleisuperoxyd, Schwefelkies sind hier wegen der Analogie der Zusammensetzung und der Farbe den Alkalidioxyden und -disulfiden zugereicht worden, doch ohne dass damit gesagt sein soll, dass diese Körper nothwendiger Weise dieselbe Constitution besitzen müssen, wie die uns hier in erster Linie interessirenden Substanzen. Verdoppelt man, wie dies ja schon seit Berzelius, wenn auch mehr aus Gewohnheit als aus klar ersichtlichen Gründen, üblich geworden ist, die Formel eines solchen Natriumsulfides  $\text{NaS}_2$  zum „Tetrasulfid“  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , so erhalten wir die Zusammensetzung eines *Thiozonates*, in welchem wir, nach der Analogie mit den Sulfiten, *sechswerthigen* Schwefel anzunehmen haben:



Es stellt sich nun heraus, dass diese *Thiozonate*  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und  $\text{K}_2\text{S}_4$ , welche als directe Additionsproducte des Thiozons  $\text{S}_3$  an die Monosulfide  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{K}_2\text{S}$  aufgefasst werden können, die bestcharacterisirten, wo nicht gar die *einzigsten* wohlcharacterisirten Polysulfide der Alkalien sind. Da der Gegenstand in meinem Laboratorium noch eingehend weiter verfolgt werden soll, so kann ich hier davon absehen, auf die sehr umfangreichen und nur theilweise inhaltreichen früheren Arbeiten über Alkalipolysulfide näher einzugehen. Ich möchte nur kurz darauf hinweisen, dass nach den Messungen von Saba-

tier<sup>31)</sup> nur so lange Schwefel unter erheblicher Wärmetönung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium aufgenommen wird, bis die Bildung des Thiozonates  $R_2S_4$  vollendet ist; ferner dass aus den Polysulfidlösungen, welche mehr oder weniger Schwefel enthalten, doch reines Alkalithiozonat auskrystallisirt, mit einem je nach den Umständen wechselnden, aber in jedem Falle genau bestimm- baren Wassergehalte<sup>32)</sup>; endlich, dass die beschriebenen schwefelreicheren Persulfide, bezüglich deren Zusammen- setzung man zwischen den Formeln  $Na_4S_9$ ,  $Na_2S_5$  und selbst  $Na_2S_6$  schwankt<sup>33)</sup>, beim Erhitzen immer unter Schwefel- verlust in das bis  $800^{\circ}$  glühbeständige Thiozonat über- gehen.<sup>34)</sup> Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass Schwefelfarbstoffe zum ersten Male in reiner kry- stallisirter Form dadurch erhalten worden sind, dass man das (im Gegensatz zum Schwefelnatrium  $Na_2S$ ) in Weingeist leicht lösliche Natriumthiozonat  $Na_2S_4$  bei niedriger Temperatur mit p-Oxydialphylaminderivaten in Reaction brachte.<sup>35)</sup> Der Vorgang ist so zu erklären, dass das durch Addition von Thiozon an Schwefelnatrium entstehende Natriumthiozonat sich auch schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung wieder theilweise spaltet. nach der Gleichung



<sup>31)</sup> Ann. Chim. Phys. 1881, (5) 22, 71.

<sup>32)</sup> Böttcher, diese Annalen 1884, 223, 338; Schöne, Pogg. Ann. 1867, 131, 380.

<sup>33)</sup> Bloxam, Journ. chem. Soc. 1900, 77, 753; Hugot, Compt. rend. 1899, 129, 388; Küster und Heberlein, Zeitschrift für anorg. Chem. 1905, 43, 63.

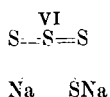
<sup>34)</sup> Berzelius, Pogg. Ann. 1868, 131, 404; Böttcher, diese Annalen 1884, 223, 341.

<sup>35)</sup> Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, D. R.-P. 132424 vom 13. März 1900, Friedländer, Band VI, 633.

Das bei dieser Dissociation gebildete Thiozon  $S_3$  lagert sich im Entstehungszustande natürlich besonders leicht und glatt an Amidophenole an, namentlich, wenn die Amidgruppen durch Alkylierung geschützt sind.<sup>36)</sup>

### V. Zur Constitution des Ultramarins.

Schon im Jahre 1873 hat sich Reinhold Hoffmann<sup>37)</sup> dahin ausgesprochen, dass im reinen Ultramarinblau aller Schwefel in der Bindungsweise jenes Polysulfids  $Na_2S_4$  angenommen werden müsse, welches wir im vorhergehenden Abschnitt als Natriumthiozonat



erkannt haben. Wörtlich genommen kann dies wohl nicht zutreffen. Wäre das Ultramarin ein Thiozonat, so müsste es mit Silbernitrat Schwefelsilber geben. Dies ist aber bekanntlich durchaus nicht der Fall: es entsteht vielmehr das von Unger<sup>38)</sup> zuerst beobachtete, aber erst von Heumann<sup>39)</sup> rein dargestellte Silberultramarin, in welchem Natrium durch die äquivalente Menge Silber ersetzt ist. Geht man nicht von dem blauen, sondern

<sup>36)</sup> Dieser Umstand spricht ebenfalls gegen die bereits auf Seite 155 zurückgewiesene Anschauung von Ris, nach welcher der Schwefel in den organischen Schwefelfarben an Stickstoff gebunden sein sollte.

<sup>37)</sup> A. W. Hoffmann, *Berichte der Wiener Weltausstellung*, Band 3, Erste Abtheilung, 678. R. Hoffmann, *diese Annalen* 1878, **194**, 1.; R. Hoffmann, *Ultramarin*, Vieweg, (Braunschweig 1902), Seite 83.

<sup>38)</sup> *Dinglers Polytechnisches Journal* 1872, **212**, 224 und 301.

<sup>39)</sup> *Diese Annalen* 1879, **199**, 253; **201**, 262; **203**, 174.

von dem grünen Ultramarin aus, so kann man das entsprechende Silbersalz durch Behandlung mit Chlornatrium wieder in das Ausgangsmaterial, das grüne Ultramarin zurückverwandeln. Auch durch Zink und durch Blei lassen sich äquivalente Mengen Natrium in dem grünen Ultramarin ersetzen, wie Szilasi<sup>40)</sup> nachgewiesen hat. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Farbstoffe der Ultramarinreihe keine Thiozonate sein können. Vielmehr sind sie als *Thiozonide* aufzufassen und treten damit in volle Analogie zu den organischen Schwefelfarbstoffen. Hoffmann<sup>41)</sup> nimmt, wenigstens in der mittleren und technisch wichtigsten Schwefelungsstufe der kieselarmer Reihe, für das *weisse Ultramarin* die Formel  $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_{12}\text{O}_{24}\text{S}_3$  an und zeigt, dass bei der Oxydation zu grünem und dann zu blauem Ultramarin *sämmtliche drei Schwefelatome* der Verbindung *erhalten bleiben*. Auch Brögger und Bäkström<sup>42)</sup>, welche die Mineralien der Granatgruppe durch krystallographische und chemische Untersuchung mit dem Lazurstein und dem daraus erhaltenen natürlichen Ultramarin verglichen, kamen zu dem Schluss, dass in dem natürlichen Ultramarin eine Kette von drei Schwefelatomen anzunehmen sei. Freilich nahmen sie diesen Schwefel an Natrium gebunden an, was, wie oben ausgeführt, mit dem chemischen Verhalten des Ultramarins nicht vereinbar ist. Im Uebrigen ist von der durch Brögger und Bäkström aufgestellten Constitutionsformel nur noch ein Schritt zu einer Thiozonidformel mit ringförmiger Bindung dreier Schwefelatome.

Wenn somit die anorganischen Schwefelfarben zu den organischen in eine engere Parallele treten, so entsteht die Frage, ob von den organischen Schwefelfarbstoffen auch Leukoverbindungen existiren, analog dem weissen Ultramarin. Auf den ersten Blick scheint dies

<sup>40)</sup> Diese Annalen 1889, 251, 97.

<sup>41)</sup> Ultramarin (Braunschweig 1902), Seite 87.

<sup>42)</sup> Zeitschrift für Krystallographie 1890, 18, 210.



nicht der Fall zu sein, da sich in der stark reducirenden Schwefelschmelze gleich die fertigen Farbstoffe bilden. Indessen sind doch diese Leukoverbindungen organischer Schwefelfarbstoffe erhältlich, wenn man mit genügend starken Reductionsmitteln behandelt; an der Luft gehen sie schnell wieder in die Farbstoffe über. Behandelt man nämlich eine Ausfärbung von Schwefelschwarz auf der Faser in der Siedehitze mit Hydrosulfitlösung, so wird sie farblos, die Färbung kehrt aber beim Spülen mit Wasser zurück. Dieses Verhalten dient sogar als analytisches Erkennungsmittel für Schwefelfärbungen<sup>43)</sup>. Wenn wir das Ultramarin grün mit den grünlichen Tönen der noch garnicht der Luft ausgesetzten frischen Immedialschwarzfärbungen vergleichen dürfen, so haben wir also eine vollständige Parallele:

Oxydationsstufen der Ultramarinreihe und der organischen Schwefelreihe.

Ultramarinweiss	Leukoschwefelschwarz
Ultramarin grün	Schwefelschwarz
Ultramarinblau	Schwefelblau.

Auf die Frage des rothen und des gelben Ultramarins<sup>44)</sup> will ich hier noch nicht eingehen, da die Constitution des Ultramarins gegenwärtig auf Grund der neu gewonnenen Gesichtspunkte von Herrn Dr. R. Reppert bearbeitet wird.

<sup>43)</sup> Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Die Thiogen-Farbstoffe nach dem Stande des Jahres 1904, Seite 20. — Ueber eine technische Verwendung des Leukoimmedialschwarz (zur Küpenfärberei auf Wolle) vgl. Färberzeitung 1901, 26.

<sup>44)</sup> Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 13, 1854.

## VI. Die Chemie des geschmolzenen Schwefels.

An der Hand der erörterten Thatsachen scheint es schon heute möglich, eine Theorie derjenigen Vorgänge zu geben, welche beim Schmelzen des Schwefels auftreten und welche trotz zahlreicher darüber angestellter Specialuntersuchungen bis jetzt als ein ungelöstes Räthsel betrachtet worden sind<sup>45)</sup>. Bei 160° treten, durch Umwandlung des Moleküls S<sub>8</sub>, gleichzeitig *zwei* Fremdkörper auf, von denen der eine die dunkle Farbe, der andere die hohe Viscosität der Schmelze hervorruft. Der gefärbte Körper ist das *Thiozon* S<sub>3</sub>, welches gleich dem Ozon und vielen anderen labilen Körpern durch intensive Lichtabsorption ausgezeichnet ist. Dieses Thiozon ist aber ein Körper vom Character eines *Säureanhydrides*, ähnlich dem Schwefeldioxyd (vgl. S. 161). Solche Körper von saurer Natur vermögen aber die oben erörterten Achtringe zu polymerisiren (Seite 134). Gleichzeitig mit dem Entstehen des Thiozons muss sich daher der Rest des Schwefels, welcher noch in Form des Achtringmoleküls S<sub>8</sub> vorhanden war, in einen zähen, amorphen, polymeren Schwefel (S<sub>8</sub>)<sub>x</sub> verwandeln<sup>46)</sup>. Beide Vorgänge sind aber umkehrbar, sodass sich beim Wiederabkühlen des auf über 160° erhitzten Schwefels über der diese beiden Fremdkörper enthaltenden braunen, viscosen Schicht eine solche von nahezu reinem hellgelbem Schwefel S<sub>8</sub> ansammelt. Lässt man die Abkühlung aber sehr langsam erfolgen, so verschwindet der Meniscus wieder und durch weitere Rückbildung der Fremdkörper

<sup>45)</sup> Koppel, Naturwissenschaftliche Rundschau 1906, 21, 317.

<sup>46)</sup> Ausser den bereits zu Beginn dieser Arbeit erwähnten Publicationen vergleiche Holmes Zeitschrift für Physik. Chemie 1903, 42, 469; Küster, Zeitschrift für anorg. Chemie 1898, 18, 365. — Die sich gelegentlich in der Litteratur vorfindende Ansicht, dass der amorphe Schwefel dasselbe Molekulargewicht besäße wie die krystallisirten in Schwefelkohlenstoff löslichen Formen (Zeitschrift für phys. Chem. 52, 698 Anmerkung), dürfte wohl nicht haltbar sein.

entsteht eine einheitliche Schmelze, welche bei  $115^{\circ}$  wieder aus ganz reinem der monoklinen Form entsprechenden Schwefel  $S_8$  besteht. Dies ist aber nur der Fall bei *ganz reinem* oder frisch mit Ammoniak behandeltem Schwefel, bei welchem ausser dem in der Hitze gebildeten und beim Abkühlen wieder verschwindenden Thiozon  $S_3$  kein anderes Polymerisationsmittel vorhanden ist. Der gewöhnliche Schwefel enthält immer etwas Schwefeldioxyd, und dieses Polymerisationsmittel verschwindet nicht beim Erkalten des Schwefels. Daher bleibt in dem gewöhnlichen Schwefel, wenn er hoch erhitzt worden ist, beim raschen Abkühlen immer amorpher Schwefel zurück, und zwar in um so grösseren Massen, je energischer und plötzlicher die Abkühlung durchgeführt wurde.

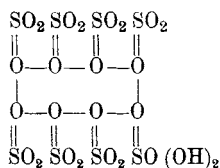
## VII. Schlüsse auf die Constitution der polymeren Formen des Sauerstoffs.

Durch die Auffindung des dreiatomigen Schwefels ist die Analogie zwischen Schwefel und Sauerstoff eine so viel vollständigere geworden, dass es wohl erlaubt ist, aus den beim Schwefel gemachten Befunden einen Rückschluss auf die polymeren Formen des Sauerstoffs zu ziehen. Es handelt sich namentlich um die Frage, ob diese Analogie sich bis zur Existenz eines Sauerstoffachtringes verfolgen lässt.

E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>47)</sup> ziehen aus ihren Versuchen mit hochprocentigem Ozon den Schluss, dass es ausser den beiden bekannten Formen des Sauerstoffs noch eine dritte geben müsse, welche mindestens

<sup>47)</sup> Annalen der Physik 1906, (4), **21**, 350; Vgl. auch A. Ladenburg, Ueber das Ozon, Zeitschrift für angewandte Chemie 1908, **21**, 1060.

die doppelte Dichte wie das Ozon besitzt und sich durch ein charakteristisches Absorptionsspectrum auszeichnet. Dieser schwere Körper scheint ein ständiger Begleiter des Ozons zu sein; das von Ladenburg und Lehmann durch Fractioniren gereinigte Ozon enthielt davon mindestens 5—10 Volumprocente oder 10—20 Gewichtsprocente.<sup>48)</sup> Die Arbeit von Ladenburg und Lehmann ist freilich von Warburg und Leithäuser<sup>49)</sup> in so fern bemängelt worden, als diese Forscher die Anwesenheit kleiner Mengen von Stickstoff in dem von Ladenburg und Lehmann angewandten Sauerstoff trotz sorgfältigster Reinigung (Funken über Kalilauge) nicht für ganz ausgeschlossen halten. Es wäre daher sehr wünschenswerth, wenn die Versuche von Ladenburg und Lehmann wiederholt und das Molekulargewicht des hochmolekularen Sauerstoffs endgültig festgestellt würde. Eine solche Feststellung würde von grosser theoretischer Bedeutung für die Auffassung zahlreicher Sauerstoffverbindungen sein. Ich beschränke mich hier auf den Hinweis, dass mit der Existenz eines Sauerstoffachtringes sofort ein neues Licht auf die höchst merkwürdigen von Rudolf Weber<sup>50)</sup> entdeckten Octosulfate der Alkalien fallen würde. Diese Salze sind vom Kalium, Rubidium und Cäsium bekannt; namentlich das Letztere zeichnet sich durch grosse Beständigkeit selbst bis zur Glühhitze aus. Auch die freie Säure



<sup>48)</sup> Dasselbst Seite 317.

<sup>49)</sup> Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse 1907, 232.

<sup>50)</sup> Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1884, 17, 2499; vgl. Erdmann, Die Salze des Rubidiums und ihre Bedeutung für die Pharmazie, Archiv für Pharmazie 1894, Bd. 232, 15.



Eigenschaften des so geschwefelten Kautschuks von der Temperatur weniger abhängig sein werden als diejenigen des Ausgangsproductes. Freilich liegt die Gefahr vor, dass beim längeren Aufbewahren der viscose Schwefel sich entpolymerisirt und das Material dadurch brüchig wird; aber durch die Verdünnung mit dem als Lösungsmittel dienenden Kautschuk wird dieser Vorgang offenbar stark verzögert.

Somit würde sich die Vulkanisation darstellen als ein mechanischer Lösungsprocess des durch Erhitzen oder durch Zusatz von Polymerisationsmitteln (Chlorschwefel) in seine amorphe Form umgewandelten Schwefels in der constitutionsverwandten Kautschuksubstanz. Doch damit haben wir nur eine Seite des Processes betrachtet. Durch Untersuchung des vulkanisirten Kautschuks lässt sich feststellen, dass nur ein Theil des Schwefels sich darin im freien Zustande befindet, während ein anderer Theil chemisch gebunden ist, in Form eines *Additionsproductes* des Polyprens oder Polydimethylcyclooctadiens<sup>52</sup>). Die Thatsache der Existenz solchen gebundenen Schwefels im vulkanisirten Kautschuk wird sich nicht mehr leugnen lassen, mag man auch über die Exactheit der Methoden zu seiner quantitativen Bestimmung berechnete Zweifel hegen.

Die Vulkanisation wird gewöhnlich vorgenommen durch Erhitzen des mit Schwefel innig gemischten Kautschuks auf etwa 135° unter Druck. Die Ansicht von Minder<sup>53</sup>), dass die Anwendung von Druck nur die Wirkung habe, die Tension der Schwefeldämpfe zu erhöhen, ist von C. O. Weber zurückgewiesen worden.<sup>54</sup>) Weber vertritt die Anschauung, dass der Schwefeldampf nicht seine Tension, sondern seinen *molekularen*

---

<sup>52</sup>) C. O. Weber, the Chemistry of India Rubber (Griffin London 1903), Seite 89.

<sup>53</sup>) Gummizeitung 1900, 14, 247.

<sup>54</sup>) Weber, a. a. O. Seite 51.

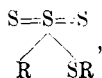
*Zustand* ändern müsse, damit der Additionsprocess stattfindet.

Nach dem oben Ausgeführten liegt es nun nahe anzunehmen, dass der Schwefel auf den Kautschuk im Molekularzustande  $S_3$ , also als *Thiozon* einwirkt. Der chemische Theil des Vulkanisationsprocesses würde damit in eine doppelte Analogie eintreten. Er würde analog sein der auf Seite 137 und 146 geschilderten Entstehung von Thiozoniden und Dithiozoniden aus Linalylacetat oder Linalool; er würde aber andererseits auch vollkommen entsprechen der von Harries studirten Einwirkung des Ozons auf Kautschuk. Ich bin nun zur Zeit nicht in der Lage, analytische Belege dafür beizubringen, dass das Kautschukmolekül nicht weniger als 3 Atome Schwefel auf einmal bindet, wie das oben für das Linalylacetat bewiesen wurde. Derartige Belege werden sich auch sehr schwer erbringen lassen, so lange über die Grösse des Kautschukmoleküls bestimmte Vorstellungen noch nicht vorhanden sind. Gleichwohl mag es gestattet sein, einige Punkte anzuführen, welche für die Bildung eines Thiozonides oder Polythiozonides beim Vulkanisationsprocess sprechen.

Die Bildung des Thiozons im geschmolzenen Schwefel wird erst oberhalb  $135^{\circ}$  erheblich (Seite 166). Dementsprechend nimmt auch die Additionsfähigkeit des Kautschuks für Schwefel ganz ausserordentlich zu, wenn man höhere Temperaturen (bis  $150^{\circ}$ ) anwendet (Ebonitfabrikation). Aber auch in diesem Falle kennzeichnet sich die Reaction als ein *reiner Additionsprocess*, indem sich nur ganz minimale Mengen von Schwefelwasserstoff abspalten<sup>55)</sup>. Andererseits lässt sich der Process bei wesentlich niedrigerer Temperatur durchführen, wenn man den Kautschuk mit wässrigen Lösungen von Alkalipolysulfiden erhitzt, wie Gérard nachgewiesen hat. Dies erklärt sich nach der Thiozontheorie sehr einfach, da ja

<sup>55)</sup> Dasselbst Seite 89.

etwas ganz Analoges bei den organischen Schwefelfarbstoffen (Seite 149) beobachtet wird. Alkalipolysulfide bestehen im Wesentlichen aus den Thiozonaten



welche unter Abspaltung von Einfachschwefelalkali  $\text{R}_2\text{S}$  leicht Thiozon liefern können.

Kautschuk vermag bekanntlich nicht nur Schwefel, sondern auch Sauerstoff aufzunehmen, und zwar ebenfalls auf zwei ganz verschiedene Arten: unter chemischer Bindung<sup>56)</sup> oder durch einfache Lösung<sup>57)</sup>. Der letztere Vorgang ist umkehrbar und wurde sogar gelegentlich zur Darstellung von Sauerstoff aus Luft vorgeschlagen<sup>58)</sup>. Sollten sich die auf Seite 167 angestellten Betrachtungen bestätigen, so hätten wir eine ringförmig constituirte polymere Form des Sauerstoffs, in der er eine gewisse Aehnlichkeit mit den organischen Achtringkörpern gewinnt, und diese Aehnlichkeit würde die Löslichkeit solcher Körper in einander verständlich erscheinen lassen.

<sup>56)</sup> Spiller, Journal f. pract. Chemie **94**, 502; Weber, Ber. d. D. Chem. Ges. 1900, **33**, 781 ff.

<sup>57)</sup> Graham, Philosophical Transactions 1866, 399.

<sup>58)</sup> Margis, Chemisches Centralblatt 1882, 697; Deutsche Industriezeitung 1882, **23**, 314. Moissan, Traité de Chimie Minérale Band I, 200; Medicus, Lehrbuch der Chemischen Technologie (Tübingen 1897) 114.



## Schlussfolgerungen.

- I. Es existirt eine active Form des Schwefels, das Thiozon  $S_3$ . Dieses Thiozon hat eine honiggelbe bis braune Farbe und befindet sich im hocherhitzten Schwefel, relativ reichlich bei einer Temperatur von etwa  $160^{\circ}$ .
- II. Linalylacetat verbindet sich mit diesem activen Schwefel zu einem Monothiozonid  $C_{12}H_{20}O_2S_3$  von amphoterer Natur, freies Linalool zu einem Dithiozonid.
- III. Die durch Verschmelzen sehr verschiedenartiger organischer Körper mit Schwefel und Schwefelnatrium hergestellten Schwefelfarbstoffe sind Thiozonide.
- IV. Alle oder nahezu alle wohlcharacterisirten einfachen anorganischen Polysulfide sind Thiozonate der Grundform
- $$\begin{array}{c} S=S=S \\ \diagdown \quad \diagup \\ R \quad SR \end{array}$$
- V. Die Farbstoffe der Ultramarinegruppe sind keine Thiozonate, sondern Thiozonide.
- VI. Geschmolzener Schwefel bei etwa  $160^{\circ}$  enthält ausser Thiozon  $S_3$  auch noch ein viscoses Polymerisationsproduct des achtatomigen Schwefels, den amorphen Schwefel  $[S_8]_x$ .
- VII. Vom Sauerstoff existirt, ebenso wie vom Schwefel, wahrscheinlich auch eine achtatomige Form von ringförmiger Constitution.
- VIII. Vulcanisirter Kautschuk ist im Wesentlichen eine halbfeste Lösung des polymerisirten achtatomigen Schwefels  $[S_8]_x$  in dem polymerisirten Dimethylcyclooctadien  $[C_8H_{10}(CH_3)_2]_x$  und in dessen Thiozonid. Ebonit oder Hartgummi ist im Wesentlichen ein Polythiozonid des Kautschuks.