

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00 Gefunden:	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,1713	0,2277	0,2091	0,1881	81,92	121,05
0,1726	0,2270	0,2091	0,1881	82,54	120,68
0,1754	0,2262	0,2091	0,1881	83,88	120,25

Da diese Resultate wenig befriedigend waren, wurden mit den Lösungen B und C Versuche nicht angestellt.

**Methode XII.** Nach Jannasch trennt man Blei von Wismuth, indem man Bromdämpfe über die Sulfide der beiden Metalle leitet<sup>12)</sup>. Die Flüchtigkeitstemperaturen des Bleibromids und des Wismuthbromids liegen so weit auseinander, dass es möglich ist, diese durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner zu trennen. Ich habe diese Methode in folgender Weise ausgeführt:

Die salpetersaure Lösung beider Metalle wurde zur Trockne verdampft, mit etwas concentrirter Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak fast neutralisirt, einige Tropfen rauchender Salpetersäure zugefügt, um nach Jannasch durch ausgeschiedenen Schwefel die Sulfide leichter in Bromide verwandeln zu können, und die ziemlich verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die niedergeschlagenen Sulfide wurden bei 100° getrocknet und in einem abgewogenen Porzellanschiffchen im Bromluftstrom erhitzt, wobei Wismuthbromid vollständig überdestillirte und Bleibromid geschmolzen im Schiffchen zurückblieb. In den Vorlagen zur Auffangung des Wismuthbromids befand sich sehr verdünnte Salpetersäure. Was die Fällung der Metallsalze und die Abwägung des Sulfidgemisches betrifft, so geschah dasselbe wie in VI angegeben ist. Vor Beginn der Bromirung wurde ein Strom trockener Luft über die Substanz geleitet und dabei äusserst gelinde erhitzt, um die Feuchtigkeit, welche sich in den Bromiden befand, zu verjagen.

Das Erhitzen geschah so lange, als noch ein gelber Anflug von Wismuthbromid im Rohr entstand. Die Wägung des Bleis wurde als Bromid vorgenommen. Die in den Vorlagen erhaltene Wismuthlösung wurde mit Ammoniumcarbonat gefällt und durch Glühen in Wismuthoxyd übergeführt.

In Mischung A:

Gefunden:		Berechnet:		Statt 100,00 Gefunden:	
Pb	Bi	Pb	Bi	Pb	Bi
0,4143	0,2491	0,4152	0,2495	99,78	99,84
0,2625	0,2357	0,2630	0,2365	99,81	99,66

In Mischung B:

0,0708	0,4404	0,0704	0,4428	100,56	99,45
--------	--------	--------	--------	--------	-------

In Mischung C:

0,4734	0,0546	0,4740	0,0551	99,87	99,10
--------	--------	--------	--------	-------	-------

<sup>12)</sup> Vgl. Ber. deutsch. chem. Gesell. 25, S. 124. Fresenius, Anleitung. Bd. 1, § 120 1a. Z. f. anorg. Chemie. Bd. 2, S. 4.

Die von mir erhaltenen Resultate sind in Vorstehendem zusammengestellt.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass sich die gefundenen Mengen der beiden Metalle mit den berechneten in guter Übereinstimmung befinden.

Aus meinen oben angestellten Versuchen geht hervor, dass die unter IX, XII und III ausgeführten Methoden die zuverlässigsten Resultate ergeben.

## Über die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper.

Von

Dr. Julius Altschul.

Die Einwirkung von Schwefel auf Fettkörper, insbesondere die Fette und Öle der Technik, ist seit alter Zeit Gegenstand von Untersuchungen gewesen und die erhaltenen Einwirkungsproducte sind zu verschiedensten Zwecken verwerthet worden. Als alte Heilmittel sind insbesondere der Schwefelbalsam, Oleum Lini sulphuratum, und alle jene eng mit ihm verwandten Präparate zu nennen, die, wie das geschwefelte Mandelöl, Ricinusöl, Nussöl, Olivenöl u. s. f. sich in den älteren Arzneimittelsammlungen der meisten Länder mit den verschiedensten Recepten zu ihrer Herstellung verzeichnet finden. Ferner sei an die neuerdings<sup>1)</sup> beschriebenen, durch Kochen fetter Öle mit Schwefel erhaltenen Kautschuksurrogate (braune Factis) erinnert, die sichtlich in nahem Zusammenhange mit obigen Präparaten stehen. Ganz analoge Producte sind schliesslich auch bei Einwirkung von Schwefel auf Terpene, die sich ja in mancher Hinsicht den Derivaten der Fettreihe analog verhalten<sup>2)</sup>, dargestellt worden, so die dem Ol. Lini sulph. sehr ähnlichen, durch Schwefeln von Terpertinöl und Terpertin erhältlichen Schwefelöle, welche gleichfalls medicinische wie technische Verwerthung gefunden haben. — Trotzdem danach die Einwirkung des Schwefels auf Fettkörper und verwandte Substanzen in vielen einzelnen Beispielen beobachtet worden ist, so sind unsere Kenntnisse über die hierbei gebildeten Einwirkungsproducte bisher doch noch recht geringe. Man weiss, dass einerseits viele Fettkörper, insbesondere die flüs-

<sup>1)</sup> Henriques, Chemzg. 1893, 637.

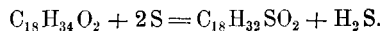
<sup>2)</sup> Vergl. Weber, Chemzg. 1894, 838, sowie die von ihm (Z. f. angew. Chemie 1894, 112) bez. Henriques (Chemzg. 1893, 636) beschriebenen Chlorschwefeladditionsproducte von Isopren bez. fetten Ölen.

sigen Öle, welche bekanntlich überwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen angehören, gute Lösungsmittel für Schwefel sind, den sie besonders bei höherer Temperatur reichlich aufnehmen, während sie beim Abkühlen denselben zum Theil wieder auskristallisiren lassen. Es ist ferner beobachtet worden, worauf die Darstellung der oben genannten Schwefelbalsame beruht, dass bei längerem Erhitzen des Schwefels mit den Ölen braune, dicke Lösungen erhalten werden, aus denen sich der Schwefel beim Erkalten nicht mehr abscheidet; schliesslich ist es bekannt, dass beim Erhitzen aller dieser Schwefelöle auf höhere Temperatur Schwefelwasserstoff entwickelt wird, dass also dann der Schwefel in festere Bindung mit dem Fettkörper unter Substitution von Wasserstoff eintritt. Die bisher vorliegenden Versuche, die Natur dieser verschiedenen Einwirkungsproducte näher zu bestimmen, haben sich lediglich mit der zuletzt genannten Phase der Einwirkung, der unter Schwefelwasserstoffaustritt vor sich gehenden Reaction, beschäftigt.

Schon 1847 stellte der englische Chemiker Anderson<sup>3)</sup> derartige Versuche an. Dieser wollte aus den Destillationsproducten der Schwefelöle Anhaltspunkte für die Constitution der erhaltenen Producte gewinnen, doch zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen der Process ein zu complicirter war, secundäre Reactionen eintraten, so dass ein klares Bild des Vorganges nicht gewonnen werden konnte. Doch schloss Anderson aus der Beobachtung, dass er sehr ähnliche Producte aus Ölsäure wie aus Mandelöl und Leinöl erhielt, dass die Substitution des Schwefels für Wasserstoff im Fettsäuremolecul, nicht aber im Glycerin der Fette statt habe. Es ist übrigens hochinteressant, diese Abhandlung zu lesen und sich dabei die Schwierigkeiten zu vergegenwärtigen, die damals solchen Arbeiten auf organischem Gebiete noch entgegenstanden, zu einer Zeit, wo es Anderson (19 Jahre nach Wöhler's Harnstoffsynthese) noch höchst merkwürdig erscheint, dass man im Laboratorium durch den einfachen synthetischen Vorgang der Schwefelsubstitution aus den Fetten zu Verbindungen gelangen kann, welche mit den natürlich im Pflanzenkörper vorkommenden Schwefelallylverbindungen grosse Ähnlichkeit zeigten.

In neuerer Zeit haben Benedikt und Ulzer<sup>4)</sup> für die Ölsäure nachgewiesen, dass beim Erhitzen derselben mit Schwefel auf

200 bis 300° eine Sulfoölsäure erhalten wird:



Während so für die Charakterisirung der bei der Substitution von Schwefel für Wasserstoff in Fettkörpern erhaltenen Verbindungen ein Anhalt geschaffen ist, liegen über die Natur der vor beginnender Schwefelwasserstoffentwicklung gebildeten Einwirkungsproducte keinerlei Mittheilungen vor. Dieselben werden allgemein einfach als Lösungen von Schwefel in Ölen betrachtet. So gilt vielen Autoren das Ol. Lini sulph. schlechtweg als eine Lösung von Schwefel in Leinöl, und obgleich die eigenthümlichen Veränderungen, welche die Öle beim Erhitzen mit Schwefel über 100° hinaus erleiden, recht augenfällige sind, insbesondere die dunkle Färbung, die Zähflüssigkeit, das Aufhören der Ausscheidung des Schwefels beim Erkalten, so findet sich auch in der neueren Litteratur bei gelegentlicher Besprechung anscheinend nirgends eine Hindeutung, dass diese Producte etwa schon als chemische Verbindungen zu betrachten seien. So findet man in Fehling's Handwörterbuch<sup>5)</sup> unter Leinöl eine Tabelle der Löslichkeit des Schwefels in Leinöl bei Temperaturen bis 160°, neben der Angabe, dass aus der heissgesättigten Lösung der Schwefel sich nur langsam abscheide. Bei 130° ist die Löslichkeit mit etwa 5 Proc., bei 160° mit 9 Proc. angegeben. Weiter wird angeführt, dass Leinöl unter 150° den Schwefel nur langsam, über 150° um so rascher löse, je feiner vertheilt derselbe mit dem Öl in Berührung komme. Diese Angaben zeigen schon die Unrichtigkeit und Unklarheit der darin sich aussprechenden Auffassung, denn, wie unten gezeigt werden wird, nimmt Leinöl bei 130° bis 140° mit Leichtigkeit 16 Proc. Schwefel auf, die sich bei genügend langer Einwirkung überhaupt nicht mehr beim Erkalten ausscheiden. Es handelt sich eben nicht um einen einfachen Lösungsvorgang, sondern zugleich um eine Bindung des Schwefels, und sind die obigen Zahlen vor Allem ganz von der Dauer der Einwirkung abhängig. — In einer seiner Arbeiten über Kautschuksurrogate<sup>6)</sup> zeigt Henriques, dass Rüböl, mit Schwefel längere Zeit auf 130° bis 135° erhitzt, denselben zwar zum Theil löst und beim Erkalten nicht mehr abscheidet, beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge jedoch fast schwefelfreie Fettsäuren liefert, woraus Henriques schliesst, dass bei obiger Behandlung Öle nicht oder nicht

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 63. 370.

<sup>4)</sup> Monatsh. f. Chemie 1887, 208.

<sup>5)</sup> Fehling, Handwörterbuch d. Chemie, 4. Bd. (1886) S. 66.

<sup>6)</sup> Chemz. 1893, 708.

in wesentlicher Weise geschwefelt werden; — dabei ist allerdings zu bemerken, dass es Henriques hier nicht auf theoretische Betrachtung, sondern auf einen speciellen analytischen Nachweis ankommt. Auch im D.R.P. 56065 (Seibels), betreffend Erzeugung einer schwefelhaltigen Seife aus Thran, werden bei der Einwirkung des Schwefels auf den Thran nur zwei Phasen unterschieden; bei niedriger Temperatur wenig über den Schmelzpunkt des Schwefels einfache Lösung, dann bei etwa 240° Bindung des Schwefels unter Schwefelwasserstoffaustritt (Aufschäumen).

#### Schwefeladditions- und Substitutionsproducte.

Zu einer anderen Auffassung der bisher als Lösungen angesehenen Schwefelöle gelangte ich, als ich i. J. 1892 im Laboratorium der Chem. Fabrik J. D. Riedel, Berlin, Gelegenheit hatte, die Einwirkung von Schwefel auf einige Fettkörper näher zu prüfen. Vor Allem überzeugte ich mich leicht, dass hierbei ein auffälliger Unterschied zwischen dem Verhalten der Derivate gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffreihen besteht. Einen ähnlichen Unterschied fand auch Jacobsen (D.R.P. No. 38416) zwischen den gesättigten und ungesättigten Grenzkohlenwasserstoffen der Fettreihe, von denen die letzteren bei höherer Temperatur von Schwefel unter Schwefelwasserstoffaustritt angegriffen werden, während die ersteren selbst bei Siedehitze unverändert bleiben. Bei den hier zu besprechenden Derivaten der Fettsäuren tritt der Unterschied im Verhalten bei der Einwirkung des Schwefels bei niedriger Temperatur hervor.

Erhitzt man z. B. eine gesättigte Fettsäure wie Stearinsäure mit Schwefel längere Zeit auf eine den Schmelzpunkt des letzteren wenig übersteigende Temperatur, so wird der Schwefel nur schwierig aufgenommen und beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem durch ausgeschiedenen Schwefel milchig gefärbten Kuchen. Behandelt man nun mit einem Lösungsmittel wie Äther, so geht fast unveränderte Fettsäure in Lösung, während der Schwefel ungelöst zurückbleibt. Um eine sichtbare Veränderung der Stearinsäure zu bewirken, muss man bedeutend höher, etwa auf 200° erhitzen und man bemerkt, dass der Eintritt der gegenseitigen Einwirkung hier mit der beginnenden Entwicklung von Schwefelwasserstoff zusammenfällt. Man erhält also lediglich Substitutionsproducte, die wohl der von Benedikt beschriebenen Sulfoölsäure analog constituirt sein dürften.

Ganz anders verläuft nun die Einwirkung des Schwefels auf ungesättigte Fettkörper. Erhitzt man z. B. Ölsäure mit etwa 10 Proc. Schwefel unter Umrühren längere Zeit auf 130 bis 150°, so tritt allmählich vollständige Lösung ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkler und, ohne dass Schwefelwasserstoff entwickelt wird, tritt eine sichtliche Bindung des Schwefels ein. Man erkennt dies an dem veränderten Verhalten des Öles beim Abkühlen und beim Lösen in Äther. Während anfänglich ein Tropfen der Masse, auf eine kalte Fläche gebracht, sofort unter Ausscheidung von Schwefel milchig erstarrt und ebenso in Äther unter Zurücklassung des Schwefels in Lösung geht, bleibt nach längerem Erhitzen der Mischung der Probetropfen blank und scheidet nichts mehr ab, und beim Behandeln in Äther geht das Öl mit brauner Farbe in Lösung, ohne, auch bei längerem Stehen, Schwefel abzuscheiden. Genau wie eben beschrieben und fast innerhalb derselben Temperaturgrenzen vollzieht sich die Einwirkung des Schwefels auf alle ungesättigten Fettkörper, insbesondere die flüssigen Fette wie Leinöl, Mohnöl, Ricinusöl, Rüböl, Cottonöl, Thran u. s. f. Sie alle nehmen bei Temperaturen zwischen 120 bis 160° Schwefel auf, der durch Abkühlen oder Lösungsmittel nicht mehr abgeschieden wird. Könnte man nun von vornherein dieses Verhalten vielleicht noch als eine eigenthümliche Lösungserscheinung auffassen, so lässt die eingehendere Untersuchung keinen Zweifel, dass es sich hier vielmehr um eine chemische Bindung des Schwefels handelt. Der Beweis hierfür liegt in der Beobachtung, dass man durch Verseifung der Schwefelungsproducte der Fettsäuren wie der Fette zu Salzen von echten Schwefelfettsäuren gelangen kann. Unter geeigneter, unten näher zu besprechender Behandlung mit Alkalien gehen die beschriebenen Producte in Seifen über und die beim Ansäuern aus deren Lösungen gewonnenen Fettsäuren enthalten den im ersten Process zugeführten Schwefel in chemischer Bindung. Weder beim Verseifen noch beim Ansäuern wird Schwefel als solcher oder in Form von Schwefelwasserstoff abgespalten. Da derselbe vielmehr trotz der Umwandlung der Fette in Seifen und auch nach Zersetzung der letzteren mit der Fettsäure verbunden bleibt, so ist es klar, dass falls Substitution bei der Schwefelungsreaction ausgeschlossen war, die oben beschriebenen Producte nur Additionsproducte von Schwefel und den ungesättigten Fettkörpern sein können, dass also die Einwirkung des Schwefels bei niedriger Temperatur auf diese ungesättigten Derivate

ganz analog der bekannten Einwirkung des Sauerstoffs und der Halogene erscheint.

Dass nun ein Substitutionsvorgang hier ausgeschlossen ist, wird einmal dadurch bewiesen, dass bei dem beschriebenen Schwefelungsprocess kaum eine Gewichtsabnahme erfolgt. So wurde bei 5 stündigem Erhitzen von 1 k technisch reiner Ölsäure mit 120 g Schwefel auf 140 bis 150° nur eine Gewichtsabnahme von 5 g constatirt, ebenso wurde bei den verschiedenen oben genannten Ölen, sowohl trocknenden als nicht trocknenden unter diesen Bedingungen nur eine durchschnittliche Abnahme von etwa 0,5 Proc. beobachtet, welche bei den zur Controle ohne Schwefelzusatz erhitzten Ölen ebenfalls eintrat. Ausserdem lässt sich aber leicht die Abwesenheit bez. das nur spurenweise Auftreten von Schwefelwasserstoff bei der Einwirkung des Schwefels bei niedriger Temperatur direct nachweisen, und dadurch gleichfalls die eingetretene Reaction als Additionsvorgang erweisen. Zur Prüfung der beim Schwefeln entwickelten Gase wurden die Schwefelöle in einem Kolben mehrere Stunden auf bestimmte Temperatur erhitzt, die etwa entwickelten Gase in einen mit Natronlauge beschickten Absorptionsapparat geleitet und nach beendeter Operation die noch im Kolben befindlichen Gase mittels Aspirator gleichfalls durch den Absorptionsapparat geführt. Das nach Abschluss des Versuches gebildete Schwefelnatrium wurde in Schwefelblei übergeführt und als solches gewogen und so bei den zur Verwendung gelangenden grösseren Mengen des Versuchsmaterials (je 100 g Öl, 10 g oder mehr Schwefel) ganz gut vergleichbare Resultate erhalten. Es zeigte sich hierbei, dass technische reine Ölsäure mit Schwefel bis etwa 150° kaum Spuren Schwefelwasserstoff entwickelt (während der Schwefel bei dieser Temperatur bereits gebunden wird), bei mehrstündigem Erhitzen auf 160 bis 165° waren erst etwa 0,4 Proc. Schwefel (vom Gewicht der Ölsäure) in Schwefelwasserstoff übergeführt, während zweistündiges Erhitzen auf 230° genügte, um  $3\frac{1}{3}$  Proc. vom Ölgewicht an Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, also ebensoviel durch Substitution aufzunehmen. Nach Benedikt<sup>7)</sup> genügt zweistündiges Erhitzen auf 200 bis 300° zur Beendigung des Substitutionsprocesses von 100 g Ölsäure und 10 g Schwefel. Mit Leinöl, welches analog seinem Sauerstoff- und Jodadditionsvermögen grosse Neigung zur Bindung von Schwefel zeigt, konnten bei 6 stündigem Erhitzen mit 16 Proc.

Schwefel<sup>8)</sup> auf 120 bis 135°, welche Temperatur zur Bildung des Additionsproductes ausreichte, kaum Spuren Schwefelwasserstoff in den entweichenden Gasen nachgewiesen werden, ebenso verhielten sich die meisten anderen Öle, nur Rüböl (Ol. Raparum Gehe & Co.) zeigte schon von 130° an eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung, welche jedoch so unbedeutend war, dass man dieselbe als eine Nebenreaction betrachten darf. Die Beobachtungen lehren also sämmtlich, dass bei der Einwirkung des Schwefels bei niedriger Temperatur (120 bis 160°) auf ungesättigte Fettkörper Substitution nur in ganz untergeordnetem Maasse auftritt, die bei dieser Behandlung beobachtete Bindung des Schwefels also einem Additionsprocesse zugeschrieben werden muss. Der Beweis, dass chemische Bindung in der That eintritt, wurde, wie bereits erwähnt, durch Verseifung der Schwefeladditionsproducte erbracht.

#### Verseifung der Schwefeladditionsproducte der Fette.

Über die Verseifung von geschwefelten Fetten liegen nur sehr wenige Versuche vor. Henriques<sup>9)</sup> fand, dass kochende alkoholische Kalilauge die braunen Factis, die durch Kochen von Ölen mit Schwefel erhalten werden, in der Weise verseift, dass die aus der erhaltenen Seife abgeschiedenen Fettsäuren durchschnittlich 1,5 Proc. weniger Schwefel als die Factis aufweisen. Da nun die entsprechenden Fettsäuren naturgemäss einen etwas höheren Gehalt an Schwefel ergeben sollten als die Factis, so scheint bei diesem Verfahren ein kleiner Theil des Schwefels eliminirt zu werden, was auch beim Ansäuern der Verseifungslauge durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich zeigt; der grössere Theil des Schwefels bleibt dagegen mit der Fettsäure verbunden. Dass dieser Schwefel nicht durch Addition gebunden war, geht ausser der Art der Herstellung bei höherer Temperatur auch aus den hohen Jodzahlen der erhaltenen Schwefelfettsäuren hervor. Die letzteren verhalten sich in dieser Hinsicht ganz analog den von Henriques durch Verseifen der weissen Factis (Chlorschwefeladditionsproducte der Fette) erhaltenen Schwefelfettsäuren und sind wie diese als schwefelsubstituirte Fettsäuren anzusehen. — Seibels (a. a. O.) verseift seinen Schwefelthran, welcher gleichfalls nach der Art seiner Herstellung ein Substitutionsproduct ist, bei gewöhnlicher Tem-

<sup>7)</sup> a. a. O.

<sup>8)</sup> Entsprechend der Vorschrift für das officielle Ol. Lini sulphuratum.

<sup>9)</sup> Chemzg. 1893, 637.

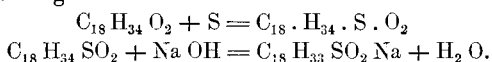
peratur durch Verrühren mit Natronlauge. Obwohl die Patentschrift nähere Angaben nicht enthält, ist wohl anzunehmen, dass der durch Substitution gebundene Schwefel auch bei dieser Art der Verseifung in der Hauptsache an die Fettsäure gebunden bleibt.

Über die Verseifung der im Vorhergehenden als Schwefeladditionsproducte charakterisirten Schwefelöle liegen noch gar keine Mittheilungen vor und die Zweifel, welche seitens des Kaiserlichen Patentamtes gegenüber meinen bezüglichen Angaben in der Patentschrift No. 71190 von J. D. Riedel anfänglich geäußert wurden, zeigen deutlich, wie wenig nach dem Stande der Litteratur die Auffassung der bei niedriger Temperatur erhaltenen Schwefelöle als chemische Verbindungen glaubhaft schien. Das Patentamt erklärte damals (unterm 12. Oct. 1892: R 7303 IV/23):

„..... ist zu bemerken, dass sich der Schwefel bei niedriger Temperatur mit Fetten erhitzt, in diesen nur auflöst (vergl. Patentschrift No. 56065 und Fehling, Handwörterbuch der Chemie, Artikel Leinöl, S. 66/67, IV). Durch die Verseifung einer derartigen Lösung entsteht aber nichts anderes als schwefelfreie Fettsäure im Gemenge mit Schwefelleber, ein Product, welches unter dem Namen Schwefelseife bekannt ist (s. Engelhardt, Seifenfabrikation, Wien, Pest, Leipzig 1886, II. Bd., S. 509). Von einer chemischen Bindung des Schwefels an die Seife kann erst dann gesprochen werden, wenn die Einwirkung desselben auf das Fett bei höherer Temperatur gemäss Patent No. 56065 stattgefunden hat.“

Man könnte nun in der That den früher erwähnten, mit bei niedriger Temperatur geschwefeltem Rüböl angestellten Versuch von Henriques als Bestätigung dieser Annahme des Patentamtes auffassen. Henriques hatte, als er dies Product mit siedender alkoholischer Kalilauge verseifte, fast schwefelfreie Fettsäure neben Schwefelkalium und freiem Schwefel erhalten. Es zeigte sich aber nun, und darin lag gerade das neue Moment obigen Patentes, dass das Resultat des Verseifungsprocesses der Schwefeladditionsöle ganz von der Temperatur der Verseifung abhängig ist. Bei höherer Temperatur verläuft der Process allgemein wie Henriques' Versuch; es wird Schwefel eliminirt und schwefelarme bez. schwefelfreie Fettsäure gebildet. Führt man dagegen die Verseifung bei niedriger Temperatur aus, so erhält man schwefelfettsaure Salze mit addirend gebundenem Schwefel, die von mir als Thiosapole bezeichneten Schwefelseifen des D.R.P. 71190. Die Verseifung bei

niedriger Temperatur kann geschehen durch Absättigen der aus den Ölsäuren gewonnenen Schwefelölsäuren mittels Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung. In derselben lassen sich die Schwefelfettsäuren direct titriren und ergibt sich aus dem Alkaliverbrauch wieder, dass ausser dem Schwefeleintritt keine wesentliche Veränderung bei dem Additionsprocesse eingetreten ist. Eine gewisse Menge Ölsäure fordert zur Sättigung ebensoviel Alkali, als dieselbe Menge nach Erhitzen mit etwa 12 Proc. Schwefel bis zur Addition des letzteren verlangt:



So wurden z. B. 200 g einer Ölsäure mit 24 g Schwefel 4 Stunden auf etwa 140° erhitzt, bis völlige Bindung eingetreten war. Die festgestellte Abnahme betrug hierbei, ebenso wie bei einem Controlansatz ohne Schwefel etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. des Gesamtgewichts. Die Titration in alkoholischer Lösung, Indicator Phenolphthalein, ergab folgende Resultate:

5,64 Ölsäure ( $\frac{1}{3}$  Mol.) forderten 19,65 cc Na OH  $\frac{1}{1}$  (Theorie 20 cc).

5,64 Ölsäure, ohne Schwefel erhitzt, forderten 19,70 cc Na OH  $\frac{1}{1}$ .

6,32  $\left( = \frac{5,64 \cdot 224}{200} \right)$  Ölsäure, mit Schwefel erhitzt, forderten 19,95 cc Na OH  $\frac{1}{1}$ .

Diese Schwefelölsäure hatte fast die theoretische Menge Schwefel durch Addition aufgenommen. Beim Lösen von 22,4 g ( $\frac{1}{10}$  Ansatz) in 100 g Alkohol schied sich der ungebundene Schwefel ab und ergab gewaschen und getrocknet 0,16 g. Das alkoholische Filtrat wurde zur Verseifung in verdünnte kalte Natronlauge eingetragen, wobei klare Lösung eintrat und auch bei längerem Stehen kaum Spuren von Schwefel ausgeschieden wurden. Im ganzen Ansatz waren also 1,6 g Schwefel ungebunden, demnach 22,4 (11,2 Proc. vom Gewicht der Ölsäure) aufgenommen, während die Theorie bei Aufnahme eines Atoms Schwefel durch ein Molecül Ölsäure 22,7 g (11,35 Proc.) fordern würde. — Die Methode der Neutralisation der Schwefelfettsäuren in alkoholischer Lösung kann zur Herstellung reiner Thiosapolsalze verwendet werden, indem man entweder die alkoholischen Lösungen bei niedriger Temperatur eindunstet, oder indem man durch Doppelzersetzung alkoholunlösliche Salze abscheidet. Zur technischen Darstellung eignet sich jedoch besser die Verseifung der geschwefelten Fette bei niedriger Temperatur. Dieselbe lässt sich bei denjenigen Fetten, die an und für sich

der kalten Verseifung nicht fähig sind, in bekannter Weise durch einen Zusatz von Cocosöl ermöglichen. So gelingt es leicht, das *Oleum Lini sulphuratum* in eine klar lösliche Schwefelseife überzuführen, wenn man es mit gleichem Gewichte Cocosöl zusammenschmilzt und bei etwa 25° die erforderliche Menge (gleichfalls etwa 1 Th.) Natronlauge von 38° Bé. hinzurührt. Die nach mehrstündigem Stehen fertig gebildete Seife enthält den Schwefel in Bindung mit der Fettsäure. Eine nach diesem Principe hergestellte Seife mit addirend gebundenem Schwefel kommt bekanntlich unter dem Namen „Riedel's patentirte Schwefelseife“ seit einiger Zeit in den Handel und ist bereits mehrfach in der Litteratur besprochen worden<sup>10)</sup>. Es hat sich die Voraussetzung, dass der durch Addition gebundene, leicht abspaltbare Schwefel eine intensive Wirkung auf die Haut ausüben werde, bestätigt und dürfte diese Seife bestimmt sein, das nach obigen Darlegungen in den veralteten Schwefelölen unbewusst zur Verwerthung gelangte Princip des Additionsschwefels in rationeller Form wieder in die Heilkunde einzuführen.

An dem Handelsproduct kann man sich nun sehr leicht überzeugen, dass der Schwefel desselben in der That mit der Fettsäure verbunden ist, und dass die Bedenken des Patentamtes unbegründet waren. Zunächst ist das Präparat sowohl frei von Ätzalkali<sup>11)</sup>, die Verseifung geht also fast theoretisch glatt vor sich; ferner enthält es kein Schwefelalkali, denn eine wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Nitroprussidnatrium keine Violettfärbung; endlich ergibt eine vergleichende Schwefelbestimmung der Seife und der aus ihr abgeschiedenen Fettsäure unter Berücksichtigung des Gehaltes ersterer an Fettsäure, dass der Schwefelgehalt der letzteren nahezu dem ganzen in der Seife enthaltenen Schwefel entspricht. So ergab ein Muster:

Fettsäurehydratgehalt	66,5 Proc.	
Schwefelgehalt der Seife	2,93	
- - Fettsäuren	4,0	gefunden
- - -	4,4	berechn.

Die Schwefelbestimmungen führte ich nach Carius aus. 7stündiges Erhitzen mit der etwa 25 fachen Menge Salpetersäure 1,4 sp. G. auf 150 bis 190° führte die völlige Zersetzung herbei.

Dass nun der Schwefel in obiger Seife als Additionsschwefel enthalten ist, lässt

sich leicht durch einen kleinen Versuch demonstrieren. Man braucht nur die Fettsäuren aus einer Probe der Seife abzuscheiden und durch Ausäthern und Abdunsten in trocknen Zustand überzuführen. Erhitzt man dieselben nun im Probirrohr auf 180 bis 200°, so entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff, indem nun der Schwefel zur Substitution gelangt; wäre der Schwefel in der Seife schon in substituierter Form enthalten gewesen, so würde naturgemäss bei obiger Temperatur keine weitere Einwirkung stattfinden.

#### Einwirkung von Chlorschwefel auf Schwefeladditionsproducte der Fette.

Durch vorstehende Darlegungen scheint der Nachweis erbracht, dass zwischen der Addition der Halogene, des Sauerstoffes, des Chlorschwefels u. s. f. und der oben beschriebenen Bindung des Schwefels bei niedriger Temperatur durch ungesättigte Fettsubstanzen eine enge Analogie besteht. Was insbesondere das Verhalten des dem Schwefel am nächsten stehenden Elementes, des Sauerstoffes betrifft, so ist hervorzuheben, dass die verschiedenen Öle um so leichter und rascher Schwefel aufnehmen, als sie, den bekannten Versuchen Livache's nach, Fähigkeit zur Sauerstoffaufnahme zeigen. Die Bindung des Schwefels beginnt allerdings erst bei höherer Temperatur als die schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende des Sauerstoffes, verläuft aber dann rascher und gelingt bei allen ungesättigten Fetten, z. B. auch bei den nach Livache nur sehr geringe Neigung zur Sauerstoffbindung zeigenden, nicht trocknenden Ölen wie Ricinusöl, Rüböl. Übrigens ist wohl sicher anzunehmen, wenn auch genauere Angaben hierüber kaum vorliegen, dass bei höherer Temperatur auch diese Öle grössere Fähigkeit zur Aufnahme von Sauerstoff zeigen werden als bei gewöhnlicher Temperatur<sup>12)</sup>.

Es schien nun von Interesse, festzustellen, ob auch im chemischen und physikalischen Verhalten der beiden Reihen von Sauerstoff- und Schwefeladditionsproducten sich Übereinstimmungen finden lassen würden. Hierzu bot eine auch technisch interessante Reaction der oxydirten Öle, nämlich ihre Fähigkeit, mit erheblich geringeren Mengen Chlorschwefel, als die Rohöle erfordern, feste, als Kautschuksurrogate verwendbare Additionsproducte zu geben<sup>13)</sup>, Gelegenheit. Über die genauere Structur dieser Einwirkungsproducte des Chlor-

<sup>10)</sup> Hager, Pharm. Ztg. 1894, 351. Bechert, das. 1894, 823. Apotheker-Zeitung 1894, 858 u. a. m.

<sup>11)</sup> S. a. Bechert, a. a. O.

<sup>12)</sup> Vergl. Henriques Angaben über oxydirt. Rüböl, Chemzg. 1893, 635.

<sup>13)</sup> D.R.P. No. 73045 (Henriques).

schwefels ist ausser ihrer Charakterisirung als Additionsproducte durch Henriques noch nichts bekannt, wie ja unsere Kenntniss der Constitution der ihnen zu Grunde liegenden Fettsubstanzen noch wenig aufgeklärt ist; immerhin scheint wohl der Schluss gerechtfertigt, dass die in vorigem beschriebenen Schwefelöle, falls in ihnen der Schwefel in ähnlicher Weise wie der Sauerstoff der oxydirten Öle ungesättigte Affinitäten bindend wirkt, gleichfalls wie diese mit geringen Chlorschwefelmengen zu festen Condensationsproducten führen sollten.

In der That haben die Versuche mit den meisten zur Untersuchung herangezogenen Ölen diese Schlussfolgerung in auffallender Weise bestätigt, insbesondere war ganz wie beim Oxydationsprocess zu beobachten, dass die Abnahme des Chlorschwefelverbrauches, die durch Addition etwa eines Atoms Schwefel auf ein Molecül Fettsäure erzielt werden konnte, am bedeutendsten bei denjenigen Ölen war, welche nach Livache leicht und viel Sauerstoff aufnehmen wie Leinöl, Mohnöl, Thran, Cottonöl. Dagegen wurden mit den Ölen, die sich nicht an der Luft oxydiren, wie Rüböl und Ricinusöl, die damit übereinstimmend auch den Schwefel schwieriger aufnehmen, weniger erhebliche Verringerung des Chlorschwefelverbrauches nach der Schwefelbehandlung erzielt.

Bei den vorerwähnten vier Ölen wurden folgende Resultate erzielt:

Leinöl (Ol. Lini Gehe & Co.) addirte 10 Proc. Schwefel beim Erhitzen

während 1 1/2 St. auf 100 bis 160° oder  
- 2 1/2 - - 120 - 155° -  
- 3 - - etwa 140°.

Während das rohe Leinöl zur Bildung eines festen leicht zerreiblichen Factis 25 bis 30 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das an der Luft ohne Schwefel auf gleiche Weise wie der Schweflungsansatz erhitzte Öl noch 25 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verbrauchte, wurde aus dem geschwefelten Öl ein solcher bereits mit 10 bis 12 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erzielt.

Mohnöl (Ol. Papaveris Gehe & Co.) nahm 10 Proc. Schwefel durch Addition auf nach 2 1/2 stündigem Erhitzen auf 110 bis 160°. Während das Rohöl zur Factisbildung 30 bis 35 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das ohne Schwefel erhitzte Öl nahezu ebensoviel verbrauchte, gelang die Herstellung eines trockenen Surrogates aus dem Schwefelöl bereits mit 12 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Cottonöl (Ol. Semin. Gossypii, Baumwollsamensöl techn. von L. Kuntzelmann, Dresden), wurde, nachdem geringe suspendirte feste Bestandtheile abfiltrirt worden waren, addirend geschwefelt durch 2stündiges Erhitzen auf 120 bis 155°. Während das Rohöl 40 bis 45 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das ohne Schwefel erhitzte 35 bis 38 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> forderte, wurde aus dem Schwefelöl durch Zusatz von 20 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein fester Factis erzielt. (Auch mit 16 und 12 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden krümlige Fac-

tis erhalten, welche aber noch einen mehr weichen wenn auch nicht klebrigen Charakter zeigten.)

Thran (Ol. Jecoris Aselli citrinum Gehe & Co.) verlangte 3 1/2 stündiges Erhitzen auf 120 bis 165° zur Bindung von 10 Proc. Schwefel. Das Rohöl forderte 25 bis 28 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, der ohne Schwefel erhitzte Thran etwa 25 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zur Factisbildung, dagegen genügten beim Schwefelthran 8 bis 10 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zur Erzielung des gleichen Resultates.

Dass die Natur der so erhaltenen Schwefelchlorschwefelfactis derjenigen der aus oxydirten bez. Rohölen hergestellten Factis trotz der so abweichenden Zusammensetzung recht sehr gleicht, ergab eine Vergleichung der Löslichkeit der aus in gleicher Weise mit und ohne Schwefel erhitztem Cottonöl dargestellten Surrogate in Schwefelkohlenstoff. Es wurden bei zweimaligem, mehrstündigem Extrahiren bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Th. Schwefelkohlenstoff und jedesmaligem Nachwaschen des extrahirten Surrogates mit derselben Menge Schwefelkohlenstoff aus dem Factis A, erhalten durch Einwirkung von 38 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf mehrere Stunden auf 120 bis 155° erhitztes Cottonöl, und dem Factis B, erhalten durch Einwirkung von 20 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf das wie oben angegeben dargestellte Schwefelcottonöl, sowie schliesslich dem Factis C, durch Einwirkung von 16 Proc. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf dasselbe Öl entstanden, extrahirt (auf die Menge der angewandten Surrogate berechnet):

Extr.	A	B	C
I	10 Proc.	12,5 Proc.	13,5 Proc.
II	0,8 -	1 -	-

Die Extracte bestanden aus öligen Massen, sichtlich den nicht mit dem Chlorschwefel in Verbindung getretenen Ölen, dieselben enthielten in allen Fällen nur geringe Mengen freien Schwefels. Durch Lösen der Extractrückstände in Äther wurde die Hauptmenge des freien Schwefels isolirt und gefunden:

bei	A	B
	0,2 Proc. S	0,4 Proc. S (vom Gewicht der verwend. Surrog.)

Auch dieser Befund ist beweisend dafür, dass in dem verwendeten Schwefelöle der Schwefel in gebundener Form vorlag, da aus dem von diesem Öle sich herleitenden Factis kaum mehr ungebundener Schwefel extrahirt wurde als aus dem aus schwefelfreiem Öle erzeugten Factis. Hiernach sind die gefundenen geringen Schwefelmengen jedenfalls auf Abspaltung von Schwefel aus dem Chlorschwefel bei der Factisbildung zurückzuführen.

<sup>14)</sup> Die Darstellung derselben ist zum Patent angemeldet.

