

## Om Xanthogenforbindelserne.

Af

**Einar Biilmann.**

---

Til Zeises ypperste Arbejder høre Undersøgelserne over de af ham opdagede Xanthogenforbindelser. Sine Resultater har han nedlagt i en stor Række Afhandlinger, der findes i dette Selskabs Skrifter og Oversigter<sup>1)</sup> og som strække sig over et Tidsrum af over 25 Aar. De karakterisere alle Zeise som den udmærkede Experimentator, der vidste at behandle Stoffer, som selv med bedre Hjælpemidler end den Tids kunne volde store Vanskeligheder, og som den omhyggelige, taalmodige Forsker, der paa en efterlignelsesværdig Maade prøvede sine analytiske Metoder og tog gamle Undersøgelser op til fornyet Prøvelse, naar nye Metoder eller nye Synsmaader syntes at kunne forøge Resultaterne. Det lykkedes da Zeise at paavise Existensen af de æthyl- og methyl-xanthogensure Salte af en Række Baser og at finde deres Sammensætning og vigtigste Egenskaber. Han viste endvidere, at Jod med xanthogensurt Kali giver Jodkalium, Kobberveiltesalte danner Kuproxanthogenat;

---

<sup>1)</sup> Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selsk. Forh. 1821—22, 12—13; 1822—23, 10—16; 1824—25, 12; 1834—35, 9—11; 1845, 34—36; 1846, 55—59.

Det kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter, nat.-m. Afd. 4de Række, I, 219—276; II, 221—244; VI, 97—128; XII, 43—56; 5te Række I, 11—18.

men med Hensyn til de samtidig dannede olieagtige Produkter kom Zeise til en urigtig Anskuelse, idet han altid destillerede dem for sig eller med Vanddampe og derpaa undersøgte de overdestillerede Stoffer, i Stedet for de oprindeligt dannede Forbindelser, der sønderdeles ved denne Behandling.

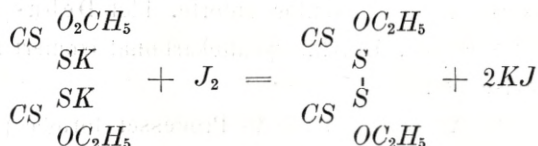
Zeises Arbejder have senere i Tiden været efterfulgte af Undersøgelser fra andre Hænder. Bender<sup>1)</sup> har saaledes vist, at Karbonsulfid paa en med det xanthogensure Kalis Dannelse ganske analog Maade med vinaandigt Kali giver æthylthiolkulsurt Kali, medens Kulsyreanhydrid som bekendt under samme Forhold eller bedre med Natriumæthylat giver et æthylkulsurt Salt.

Trods de forskellige Undersøgelser, der i Tidens Løb ere udførte, betragtes den mest karakteristiske Reaktion for Xanthogenforbindelserne, nemlig Dannelsen af det xanthogensure Kobberforilte, som uopklaret. Naar man blander Opløsninger af et Kupridsalt og et xanthogensurt Kali sammen, faas som bekendt et brunt Bundfald, der i Løbet af et Par Sekunder eller paa endnu kortere Tid antager den smukke gule Farve, hvorefter Zeise gav Xanthogenforbindelserne deres Navn. Allerede Zeise har vist, at det gule Salt var xanthogensurt Kobberforilte og at der samtidig dannedes et andet Stof, som han dog ikke isolerede; derimod fandt Couërbe<sup>2)</sup>, at man ved at udtrække, det gule Bundfald med Æther faar en grønlig Opløsning, der ved Ætherens Fordampning efterlader Krystaller, som allerede smelte ved Haandens Varme.

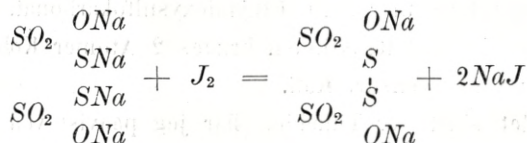
<sup>1)</sup> Liebigs Annaler **148**, 137.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [2], **61**, 225 (1836). — Couërbe skriver l. c. Side 247: «Toutefois, je dois annoncer dès à présent, qu'en traitant le xanthure de cuivre par l'éther, on enlève une matière d'apparence huileuse, d'une couleur verdâtre, cristallisant en beaux prismes transparents et durs, uniquement composés de carbone et d'hydrogène dans les proportions qui constituent le gaz olifiant. Ils sont fusibles à la chaleur de la main . . . .» En bebudet Fortsættelse af Arbejdet har jeg ikke kunnet finde; den synes opgivet paa Grund af, at Zeise, af hvis Arbejder Couërbes i en besynderlig Grad var en Gntagelse, tog til Gemme (l. c. **62**, 106).

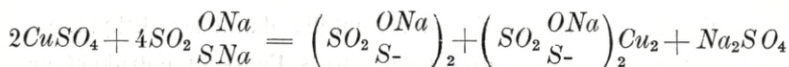
For at faa Oplysning om Reaktionen bør man lægge Mærke til, at Xanthogensyre er analog med Thiosvovlsyre, idet den ligesom denne indeholder en  $-SH$  Gruppe. Overensstemmende hermed reagere begge Syrer paa ganske analog Maade med Jod, idet, som Desains <sup>1)</sup> har vist, xanthogensurt Kali med Jod giver Æthyldioxysulfokarbonat, saa at Reaktionerne ere:



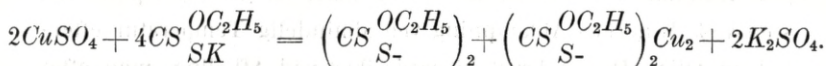
ligesom



Det var da muligt, at Analogien lod sig strække videre endnu. Som bekendt reagerer Natriumthiosulfat med Kupridsalte paa den Maade, at der dannes et Dobbelt salt af Kuprothiosulfat og Natriumthiosulfat, medens en Del af Natriumthiosulfatet samtidig iltes til Natriumtetrathionat. Hvis Reaktionen mellem Kupridsalte og xanthogensurt Kali skulde forløbe paa analog Maade, maatte der dannes Æthyldioxysulfokarbonat og Kuproxanthogenat, idet de to analoge Reaktionen vilde være:



og



Ved Reaktionen mellem Thiosulfater og Kupridsalte kan som bekendt forskellige Dobbelt salte dannes; i den anførte Ligning er naturligvis valgt et Exempel, der viser Analogien

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 20, 498 (1847).

saa klart som muligt. Det er iøvrigt af Interesse, at allerede Zeise har nævnt det som en Mulighed, at der ved Iltningen, idet Kupridsaltet gik over til et Kuprosalt, skete noget lignende som ved Indvirkningen af Jod paa Xanthogensyre, og i en Afhandling af Debus<sup>1)</sup>, som synes at være gaaet i Glemme, har jeg endogsaa fundet opført en Ligning for Reaktionen, der ganske svarer til den ovenfor anførte, idet Debus mente, at der dannedes et med Æthyldioxy-sulfokarbonat isomert Stof, uden dog at bevise det.

Hvis den Antagelse, at de to Processer forløbe paa analog Maade, er rigtig, maa for det første de af Couërbe vundne, letsmeltelige Krystaller være Æthyldioxy-sulfokarbonat, og for det andet maa der ved Reaktionen bruges 2 Atomer Kobber paa 4 Molekuler xanthogensurt Kali.

At det sidste er Tilfældet, har jeg paavist ved til en bekendt Mængde af et Kupridsalt fra en Burette at tilsætte en vandig Opløsning af xanthogensurt Kali af bekendt Styrke, indtil der ikke længer fremkom en rødbrun Farve, naar en Draabe af Reaktionsblandingen bragtes paa et Stykke Filtrerpapir, som var vædet med Fenocyanalium. Det viste sig da, at der brugtes 2—3 pCt. xanthogensurt Kali mere end beregnet, hvilket i Betragtning af Undersøgelsesmaaden og Vanskeligheden ved at faa en fuldstændig ren Opløsning af xanthogensurt Kali er saa nær den beregnede Mængde, som ventes kan.

For at undersøge, om der samtidig dannedes Æthyldioxy-sulfokarbonat, har jeg efter Couërbe's Forskrift udtrukket det gule Bundfald med Æther og derved faaet en grønlig Opløsning, som ved Ætherens Afdampning ved almindelig Temperatur efterlod en Olie. Denne krystalliserede ikke ved Afkøling, men efter flere Maaneders Henstand i Exsiccator bragtes den til Krystallisation ved Berøring med en Spatel. Den dannede Krystalkage pressesedes ganske tør med Filtrerpapir, og de saaledes tørrede,

<sup>1)</sup> Liebigs Annaler, 72, 1.

gullige Krystaller havde Smeltepunktet  $28^{\circ}$ , hvilket passer paa Æthyldioxyulfokarbonat. Det bedste Bevis for Identiteten ser jeg imidlertid deri, at det ikke krystalliserede Æthyldioxyulfokarbonat bringes til at krystallisere, saa snart det berøres med en Krystal af et af xanthogensurt Kali og Jod fremstillet Præparat.

Couërbe angiver, at Stoffet kun bestaar af Kulstof og Brint, og at disse Bestanddele findes i Krystallerne i samme Forhold som i oliedannende Gas; imidlertid er jo en Brintbestemmelse ikke videre skikket til at give Oplysning om Forbindelsens Sammensætning og har ogsaa i dette Tilfælde kun været vildledende. Jeg har derfor foretaget en Analyse af Æthyldioxyulfokarbonat, som var fremstillet ved Hjælp af xanthogensurt Kali og Kupridsulfat.

Forbrændingen foretoges i Iltstrøm, idet Røret var fyldt med Kobberilte og Blykromat. — 0,2800 Gram Substans gav 0,3112 Gram  $CO_2$  og 0,1109 Gram  $H_2O$ .

Svovlet bestemtes som Baryumsulfat efter Iltning med Salpetersyre og Saltsyre. Denne Iltning gaar overordentlig let og uden Udskillelse af Svovl, naar man først tilsætter Salpetersyren, lader staa hen i nogen Tid, derpaa tilsætter lidt stærk Saltsyre og efter nogen Tids Henstand hermed opvarmer svagt.

0,3279 Gram gav 1,2590 Gram  $BaSO_4$ . Ifølge dette fandtes da:

	$(C_2H_5OCS_2)_2$	Beregnet	Fundet
$C_6$ . . . .	72,00	29,71	30,20
$H_{10}$ . . . .	10,10	4,17	3,46
$S_4$ . . . .	128,24	52,92	52,53
$O_2$ . . . .	32,00	13,20	
	<hr/>		
	242,34	100,00	

Ved en anden Analyse fandtes Brintmængden til 3,93 pCt.

Debus angiver, at Æthyldioxyulfokarbonat i alkoholisk Opløsning med Kvægsølvklorid giver et gult Bundfald; der findes

ingen Analyse af det, og jeg har derfor fremstillet det gule Stof ved Fældning af en Opløsning af Æthyldioxysulfokarbonat i absolut Alkohol med en alkoholisk Sublimatopløsning. Bundfaldet vadskedes med Alkohol og Æther og tørredes i Luften, hvorpaa det analyseredes.

Forbrændingen skete som ovenfor. Til Absorption af Kvægsølv var der i den forreste Del af Røret anbragt en Rulle af metallisk Sølv.

0,6745 Gram gav 0,0075 Gram  $CO_2$  og 0,0364 Gram  $H_2O$   
 0,3901 — — 0,0045 — — og 0,0370 — —

Brintbestemmelsen er naturligvis mindre paalidelig, da lidt Kvægsølv trods alt let gaar over i Klorcalciumrøret.

Klorbestemmelsen foretoges efter Ophedning med Natriumkarbonat ved Titration med Sølvnitrat og Rhodanammonium. — 0,4517 Gram brugte 13,69 Ccm. Sølvnitratopløsning, hvoraf 100 Ccm. svarede til 0,33569 Gram  $Cl$ .

Svovlbestemmelsen udførtes paa samme Maade som ved Æthyldioxysulfokarbonatet. 0,7560 Gram Substans gav 0,4823 Gram  $BaSO_4$ .

Kvægsølvbestemmelsen udførtes, idet Stoffet iltedes, som ved Svovlsyrebestemmelsen, Opløsningen overmættedes med Ammoniak og fældedes derpaa med Svovlammonium. — 0,6339 Gram Substans gav 0,5498 Gram  $HgS$ .

Resultatet bliver da:

$Hg$	74,77
$Cl$	10,77
$S$	8,78
$C$	0,31 og 0,31
$H$	0,59 og 1,05.

Bundfaldet har altsaa kun været et med organisk Stof blandet svovlbasisk Kvægsølvklorid.

Det ses af den rationelle Formel for æthylthiolkulsurt Kali  $CO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SK \end{matrix}$ , at dette ogsaa indeholder det Svovlatom, der maa

antages at være bestemmende for Analogien mellem Thiosvovlsyre og Xanthogensyre, og det vilde derfor have Interesse, om Analogien lod sig udstrække til Æthylthiolkulsyren. Debus har da ogsaa vist, at æthylthiolkulsurt Kali med Jod giver Æthylkarbonsulfid, der er en farveløs, vægtfyldig Olie med den rationelle Formel  $\left( \begin{array}{c} CO \\ S- \end{array} \begin{array}{c} OC_2H_5 \\ \end{array} \right)_2$ . Det vilde nu være interessant, om Æthylthiolkulsyren reagerede med Kobbersalte paa lignende Maade som Xanthogensyren; dette og de i det følgende omtalte Spørgsmaal har jeg imidlertid kun underkastet en foreløbig Undersøgelse, da den af Universitetet for 1899—1900 udsatte kemiske Prisopgave muligvis vil føre andre ind paa samme Omraade, saa at jeg helst allerede nu vil meddele mine Resultater. Det skal da nævnes, at Debus<sup>1)</sup> ved Indvirkning af æthylthiolkulsurt Kali paa Kupridsalte har faaet en Forbindelse af Sammensætningen  $3 \left( \begin{array}{c} CO \\ S- \end{array} \begin{array}{c} OC_2H_5 \\ \end{array} \right)_2 Cu, Cu_2S$ , tillige med Olie, hvis Sammensætning ifølge Debus skulde være  $C_{12}H_{20}O_8S_3$ , Formler, der ikke simpelt kunne forklare Reaktionen. Olien faas ved Udtrækning af det ved Reaktionen udskilte Bundfald med Æther, men ikke i ren Tilstand, idet ogsaa Kobberforbindelsen i kendelig Grad er opløselig heri. Ved et Forsøg paa at vinde Olien fik jeg derfor en brunlig Væske. Nu har Debus<sup>2)</sup> vist, at Æthylkarbonsulfid opløst i Æther med Ammoniakluft giver Allofansyræthylæther, som jo ved yderligere Indvirkning af Ammoniak danner Æthyluræthan. Jeg har nu ved grundig Indvirkning af Ammoniak paa en ætherisk Opløsning af den urene Olie faaet dannet et i Æther opløseligt, hvidt, krystallinsk Stof. Samtidig dannedes blandt andet Svovl og Svovlkobber, saa at Stoffet maatte renses ved Sublimation. Da jeg kun arbejdede med smaa Mængder og led yderligere Tab ved Rensningen, har jeg ikke kunnet analysere Stoffet, men har maattet

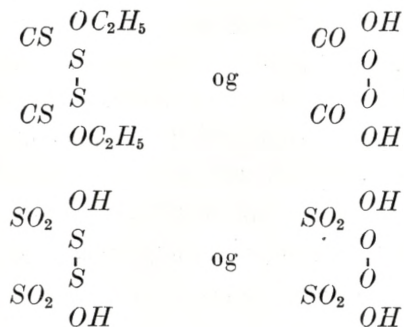
<sup>1)</sup> Liebigs Annaler **75**, 142.

<sup>2)</sup> Ibid. **82**, 254.

nøjes med at bestemme et Smeltepunkt. Dette var efter Sublimationen  $49^\circ$ , altsaa stemmende godt med Æthyluræthan, saa at det bliver sandsynligt, at der ved Reaktionen mellem Kupridsalte og æthylthiolkulsure Salte dannes Æthylkarbonsulfid.

Hvorledes Thioleddikesyren forholder sig overfor Kupridsalte vides ikke; et enkelt Forsøg syntes at vise, at der dannes flere forskellige, temmelig ubestandige Stoffer. Iøvrigt er allerede tidligere deres Forhold overfor frit Jod undersøgt, idet det er vist, at den hermed reagerer normalt under Dannelse af Acetyldisulfid<sup>1)</sup>  $(CH_3COS)_2$ . Endelig skal jeg kun erindre om, at for Benzoesyrens Vedkommende, hvor Thion-, Thiol- og Thion-Thiolderivaterne ere saa godt kendte og undersøgte, er det paavist, at Thiolbenzoesyren  $C_6H_5COSH$  reagerer med Kupridsalte under Dannelse af Benzoyldisulfid  $(C_6H_5COS)_2$ <sup>2)</sup>.

Da man, som Formlerne



vise, kan betragte Æthyldioxysulfokarbonatet som Kuloversyrens Analogon, Tetrathionsyren som Svovloversyrens Analogon, og da Kuloversyre og Svovloversyre kunne dannes ved Elektrolyse af henholdsvis kulsure og svovlsure Salte, har det Interesse at lægge Mærke til, hvorledes Xanthogensyren forholder sig overfor Indvirkningen af den elektriske Strøm. Schall<sup>3)</sup> har her

<sup>1)</sup> Kekulé og Linnemann, Liebigs Annaler **123**, 278.

<sup>2)</sup> Engelhardt, Latschinow, Malyschew. Zeitschrift für Chemie 1868, 353.

<sup>3)</sup> Löb: Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse u. Elektrosynthese organischer Verbindungen 1899, S. 43, efter Zeitschr. f. Elektrochemie II, 475; III, 83.



vist, at der dannes Æthyldioxysulfokarbonat, naar man elektrolyserer en vandig Opløsning af xanthogensurt Kali. Jeg har desværre i nogen Tid overset Schall's Undersøgelser og selv anstillet en Del Elektrolyser af xanthogensurt Kali, om hvilke jeg derfor kun skal meddele, at de bekræfte Schall's Angivelser, idet jeg ved Elektrolyse i et Apparat med Diafragma, idet Strømstyrken var  $\frac{1}{2}$  Amp., Spændingen mellem Elektroderne ca.  $3\frac{1}{2}$  Volt og Opløsningens Styrke omtrent 25 pCt., fik udskilt ved Anoden en tung Olie, der efter grundig Vadsugning med Vand og Tørring over Klorkalcium bragtes til at krystallisere ved Berøring med Krystaller af Æthyldioxysulfokarbonat fremstillet ad de to andre, allerede angivne Veje. Efter Presning mellem Filtrepapir viste det Smeltepunktet  $27\frac{1}{2}^{\circ}$ — $28^{\circ}$ .

Endelig har jeg gjort nogle enkelte Forsøg paa at elektrolysere en Opløsning af Natriumthiosulfat og af æthylthiolkulsurt Kali. Ved det første lykkedes det mig ikke at paavise Tetrathionsyre; men det kan jo skyldes saavel dennes Ubestandighed som Reaktionernes Mangelfuldhed<sup>1)</sup>. Ved Elektrolysen af æthylthiolkulsurt Kali fik jeg ved Anoden udskilt en tung Olie, som dog ikke blev identificeret med Æthylkarbonsulfid. Der er imidlertid næppe nogen Grund til at betvivle, at det har været dette Stof.

I det hele taget synes det jo at være en for Forbindelserne *R.SH* fælles Egenskab, at de ved Indvirkning af Jod eller af den elektriske Strøm give Forbindelser af den almindelige Formel *RS.S.R.*, altsaa Disulfider. Schall har saaledes vist, at Kaliumsaltet af Diæthyldithiokarbaminsyren ved Elektrolyse som Hovedprodukt giver Tetraæthyldithiuramdisulfid [*CSN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Efter Bunge<sup>2)</sup> giver Thioeddikesyren ved Elektrolyse Acetyldisulfid, medens Merkaptan analogt giver Æthyldisulfid, og*

<sup>1)</sup> Under Elektrolysen udvikledes aldeles ingen Brint ved Anoden.

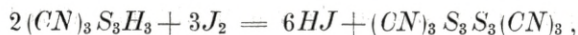
<sup>2)</sup> Berichte d. deutschen chem. Ges. **3**, 395, 911.

Kekulé og Linnemann<sup>1)</sup> have vist, at Natriummerkaptid paa samme Vis med Jod giver Alkyldisulfidet.

Hvis man paa Grundlag af den Kendsgerning, at Jod i alle undersøgte Tilfælde ved Indvirkning paa Forbindelser, der afgjort indeholde Grupperne  $-\overset{\text{II}}{\text{S}}\text{H}$ ,  $-\overset{\text{II}}{\text{S}}\text{K}$ ,  $-\overset{\text{II}}{\text{S}}\text{Na}$  osv., reagerer under Dannelse af Disulfider, vil gøre denne Reaktion til en Lov, som alle saadanne Forbindelser skulle følge, da vil dette kunne have Betydning for Studiet af de svovlholdige Forbindelsers Konstitution. Kekulé og Linnemann (l. c. 277) have allerede 1862 fremsat denne Lov som gældende «in all den Fällen, in welchen der Schwefel dem Typus zugehört.»

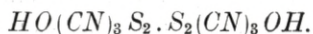
Et Par Exempler, ved hvilke Lovens Anvendelse formentlig har Interesse, skulle her anføres.

Rhodanbrentens Konstitution hører endnu til de aabne Spørgsmaal; det kan derfor have Betydning at se, hvilket Bidrag den omtalte Lov giver til dets Belysning. Hverken neutrale eller sure Opløsninger af Rhodankalium eller Rhodanammonium paavirkes i ringeste Grad af frit Jod hverken i Varmen eller ved Anvendelse af kolde Opløsninger, hvilket altsaa taler imod Konstitutionen  $\text{HS.CN}$ , og dette saa meget mere, som Klason<sup>2)</sup> har fundet, at Ammoniaksaltet af Trithiocyanursyren, dannet af Cyanurklorid og Kaliumsulfhydrat, med Jod reagerer efter Ligningen



altsaa under Dannelse af Cyanurdisulfid.

Paa samme Maade giver ifølge Klason Dithiocyanursyren med frit Jod en Forbindelse af Sammensætningen



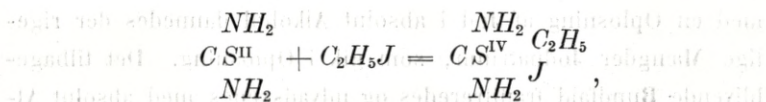
Naturligvis kan det her anførte ikke være afgørende Bevis mod Formlen  $\text{HSCN}$ , men det er dog i alle Tilfælde et For-

<sup>1)</sup> Liebigs Annaler 123, 273.

<sup>2)</sup> Journal für praktische Chemie [2] 33, 116 og 36, 57.

hold, som maa tages med i Betragtning, naar Rhodanbrintens Konstitution diskuteres.

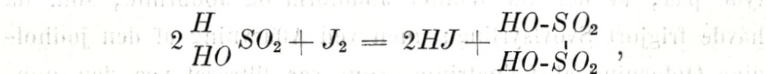
En lignende Anvendelse lader sig gøre med Hensyn til Sulfourinstoffets Konstitution; thi Sulfourinstof reagerer ikke med Jod paa den Maade, som det skulde gøre, hvis der var en  $-SH$ -Gruppe tilstede. Dette taler da imod Konstitutionen  $C \overset{II}{SH} NH_2$ , som i den nyere Tid af forskellige Grunde har faaet nogen Tilslutning, og som navnlig støttes paa Reaktionen med Jodæthyl; men i Virkeligheden forklares jo ogsaa denne Reaktion lige saa godt med den ældre Formel, idet



en Proces, der bliver ganske analog med Æthylsulfidets Omdannelse til Triæthylsulfinjodid, ved hvilken Svovlet skifter Valens paa samme Maade.

Til Slutning skal jeg omtale, hvorledes de svovlsyrlige Salte forholde sig overfor Indvirkningen af Jod.

Antages Konstitutionen  $\overset{H}{HO} SO_2$  for Svovlsyringen, da aabnes der Mulighed for en Dannelse af Dithionsyre, idet



da Svovlsyringen i saa Tilfælde indeholder en  $-SH$ -Gruppe, om end med hexavalent Svovl. Sokolow og Malschewski<sup>1)</sup> mente da ogsaa at have faaet denne Proces til at gaa for sig ved Indvirkning af en fortyndet Jodopløsning paa surt svovlsyrligt Natron, men det er senere modbevist af Spring og Bour-

<sup>1)</sup> Berichte d. deutsch. chem. Ges. 14, 2058.

geois<sup>1)</sup>, der have fastslaaet, at surt svovlsyrligt Natron altid iltes kvantitativt til Svovlsyre, medens Otto<sup>2)</sup> har vist det samme ogsaa for det normale Sulfit og Pyrosulfitet. Da alle de nævnte Undersøgelser imidlertid ere anstillede med vandige Opløsninger og vandfrit svovlsyrligt Natron maaske reagerer paa anden Maade, har jeg, idet en Gennemførelse af Processen jo vilde have haft Interesse, anstillet nogle Forsøg derover. Det vandfri Natriumsulfit, som benyttedes, var fremstillet ved Fældning af en alkalisk Opløsning af Natriumsulfit (normalt) med Alkohol. Saltet faas da vandfrit, og det benyttedes dels i lufttør Tilstand, dels efter Tørring ved 120°, men med samme Resultat. Ved Rystning af det fintpulveriserede Natriumsulfit med en Opløsning af Jod i absolut Alkohol dannedes der rigelige Mængder Jodnatrium, som gik i Opløsning. Det tilbageblivende Bundfald frafiltreredes og udvaskedes med absolut Alkohol. Det opløstes derpaa i Vand og prøvedes med Karbonatkoboltnitrat, der, som Prof. S. M. Jørgensen har vist, med dithionsurt Natron giver et meget tungtopløseligt, krystallinsk Bundfald, der vilde afgive en god Reaktion for Dithionsyre, idet det er let at identificere under Mikroskopet. Der kom imidlertid aldeles ingen Reaktion. Den i Alkoholen uopløste Rest bestod kun af svovlsurt og uomdannet svovlsyrligt Natron.

Samtidig med Dannelsen af Jodnatrium fandt der en rigelig Dannelse af Svovlsyrlinganhydrid Sted. Dette kunde maaske tyde paa, at der var dannet Jodoform og Jodbrinte, som da havde frigjort Svovlsyrling; men ved Affarvning af den jodholdige Opløsning af Jodnatrium, som var filtreret paa den uopløste Rest, med Natriumthiosulfat, lod der sig ikke spore den mindste Lugt af Jodoform, som ellers strax vilde have givet sig tilkende. Reaktionen maa da være foregaaet mellem Natriumsulfit og Jod alene, idet

---

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharmacie 1891, 707.

<sup>2)</sup> Ibid. 1891, 171; 1892, 1.



en Proces, der er ret ejendommelig, skønt den Ligning, der udtrykker Enderesultatet, er saa simpel.

Heller ikke ved forsigtig Opvarmning af en Blanding af Jod og tørt Natriumsulfit lykkedes det mig at faa dannet dithion-surt Natron. Stofferne reagere meget let paa hinanden allerede ved ganske svag Opvarmning, men under Udvikling af Svovlsyring og Dannelse af svovlsurt Natron og Jodnatrium.

Péan de Saint-Gilles<sup>1)</sup> angiver, at Kvægsølvteilet med Natriumsulfit danner frit Natronhydrat og et Merkuridnatriumsulfit af S sammensætningen  $2HgSO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $H_2O$ , medens man ved at sætte en Sublimatopløsning til Overskud af Natriumsulfit faar dannet et andet Dobbeltsalt, som har S sammensætningen  $HgSO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $H_2O$ . I disse Salte paavirkes Kvægsølvet ikke af flere af de Reagenser, som ellers fælde Kvægsølvsalte, og dette i Forbindelse med Dannelsesmaaden for det første af de her omtalte Salte synes at tyde paa, at Kvægsølvet delvis er bundet direkte til Svovlet, saa at man muligvis kunde vente, at der med Jod dannedes et Dithionat. Jeg har derfor fremstillet det sidste af Saltene. Det faas meget let rent og har Interesse som et Sulfit, der er fuldstændig frit for Svovlsyre. Saltet anvendtes i lufttør Tilstand og identificeredes først ved en Natriumbestemmelse, som udførtes ved Ophedning af en i en Digel afvejet Mængde til konstant Vægt, hvorved Natriumsulfat blev tilbage.

0,9402 Gram gav 0,3159 Gram  $Na_2SO_4$ , det er 10,90 pCt.  $Na$   
 $Hg(SO_3)_2Na_2$ ,  $H_2O$  skal indeholde 10,86 pCt. —

Ved Indvirkning af Jod paa Saltet saavel ved Tilstedeværelse af Vand som af Alkohol dannedes en Opløsning, henholdsvis et Bundfald, hvori der ikke kunde paavises Dithionsyre

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 36, 90.

med Karbonatokoboltnitrat; derimod kom der rigelig Svovlsyre-reaktion med Klorbaryum.

Ved Sammenblanding af det tørre Salt med tørt Jod dannes øjeblikkelig, uden nogen Sammenrivning eller anden mekanisk Paavirkning, rødt Kvægsølvjodid, og samtidig faas en stærk Lugt af Svovlsyring. Blandingen giver nu Svovlsyrereaktion.

Det undersøgtes derfor, hvor meget Jod den vandige Op-løsning af Saltet reducerer.

1°. 0,1755 Gram opløstes i Vand; der tilsattes 25 Ccm. Jod-Jodkaliumopløsning, svarende til 33,5 Ccm. 0,08097 x normal Natriumthiosulfatopløsning<sup>1)</sup>, og titreredes tilbage med 13,6 Ccm. Thiosulfat.

2°. 0,1432 Gram brugte paa samme Maade 25 Ccm. Jod-Jodkaliumopløsning og 17,35 Ccm. Natriumthiosulfatopløsning.

Herefter er der paa 1 Molekule  $Hg(SO_3)_2Na$ ,  $H_2O$  brugt henholdsvis 3,88 og 3,90 Atomer Jod<sup>2)</sup>, saa at Processen bliver



Det maa herefter antages, at Svovlsyringen overhovedet ikke overfor Jod reagerer paa samme Maade som de tidligere omtalte Forbindelser, der indeholde Gruppen  $SH$ . Dog siger dette i og for sig ikke andet, end at Tilbøjeligheden til at iltes her er større end Tilbøjeligheden til at lade to Radikaler  $\overset{VI}{S}O_3H$  forene sig med hinanden, medens denne sidste Proces ved passende Valg af Iltningensmidlet forløber jævnsides med Iltningen til Svovlsyre, saaledes som det kendes fra Indvirkningen af Manganoverilte paa Svovlsyring. Man behøver altsaa ikke at antage, at der er en Væsensforskel paa  $H-S^{II}$  og  $H-S^{VI}$ .

Xanthogenforbindelserne have fra første Færd haft Krav paa og været Genstand for almindelig Interesse, og Zeises

1) Ved normal Natriumthiosulfat er her ment 1 Grammolekule i 1 Liter.

2) At Tallene findes for lave, stemmer godt med, at Merkuridnatriumsulfid, som opløses langsomt i Vand, let iltes lidt, inden det er helt opløst; efter Rystning med Luft gav en vandig Opløsning Svovlsyrereaktion.

Navn vil paa Grund af hans fortrinlige Undersøgelser over disse og andre Svovlforbindelser stedse være knyttet til Svovlets Kemi. Det er ikke uden Interesse at erindre, at Xanthogenforbindelserne, som længe udelukkende havde rent videnskabelig Betydning, i den nyeste Tid have fundet tekniske Anvendelser, idet xanthogensurt Natron er det bedste Reduktionsmiddel for Ortho-nitrofenylpropionsyren ved dennes Anvendelse i Tøjtrykkeriet, medens Xanthogenforbindelser, i hvilke Cellulose fungerer som Alkohol, have fundet Anvendelse ved Fremstillingen af visse kunstige Textilmaterialer.

Det her meddelte Arbejde er udført paa den polytekniske Lærestalts kemiske Laboratorium og paa dettes Bekostning. Laboratoriets Bestyrer, Hr. Professor, Dr. phil. S. M. Jørgensen, beder jeg derfor modtage min bedste Tak.

Marts 1900.