

OM
VIRKNINGEN MELLEM XANTHOGENSYRET
KALI OG JODE

AF

W. C. ZEISE.
PROFESSOR I CHEMIEN VED KJÖBENHAVNS UNIVERSITET.

I min sidste Afhandling om Xanthogensyren (i det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs naturvidenskabelige og matematiske Afhandlinger 6te Deel), har jeg anmærket, at Kobberoxidsalte give med xanthogensyret Kali xanthogensyret Kobberoxidul, idet en Deel Xanthogensyre transmutes. Jeg forskaffede mig, for nogle Maaneder siden, en Portion af dette Product, hvilket er et olieagtigt Legeme. Tilvirkningen er noget möisommelig, og man faaer det i temmelig ringe Mængde. Det faldt mig derved ind om ikke xanthogensyret Kali, ved at decomponeres med Jode, lettere vilde give det samme Product. Jeg formodede nemlig at Jode kun vilde virke ved at forene sig med Kalium, og at den derved udskilte Jltatom vilde udöve samme Virkning paa den frigjorte Xanthogensyre som Ilten, der forlader Kobberoxidet idet det bliver til Oxidul.

Men et Forsög herover, anstilt paa den Maade, at til xanthogensyret Kali, udrevet med vandfrie Alcohol til en temmelig tyk Vælling, blev sat Jode i meget finreven Tilstand og i smaae Portioner under stadig Omrystning, indtil Decompositionen netop var fuldendt, lærte snart, at der indtræder en anden Virkning, efterdi nemlig derved udskilte sig en stor Mængde Svovel. Dette uventede Forhold indböd til en fortsat Undersögelse, og Hovedresultatet af denne er, at der frembringes Jodekalium, udskilles Svovel, og dannes et olieagtigt Legeme, hvis empiriske

Formel er $C^5H^{10}OS^2$, og for hvilket man ikke kan betænke sig paa at antage som rational Formel $C^4H^{10}O + CS^2$, hvilket er en Forbindelse af 1 At. Æther og 1 At. Svovelkulstof.

Da nu, som bekjendt Xanthogensyren kan betragtes som tvesvovelsulfidholdig Æther, eller rettere som en Forening af Svovelsulfidholdig Æther og Svovelsulfid-Vand, svarende i alle Maader til Æthersvovelsyren, saa sees, at hint Stof er det hidtil manglende Led, nemlig den neutrale Forbindelse, der da frembringes under vistnok aldeles uventede Omstændigheder.

Hvad nærmere angaaer den Virkning, hvorved dette Stof frembringes formedelst Jode, saa sees, at da det xanthogensyrede Kali er $KO + C^3H^{10}O + 2CS^2$, saa maa det ene Atom Kulstof og Ilten fra Kaliet være udskilt for sig; men da Virkningen foregaaer uden al Luftudvikling, er det sandsynligt at disse Elementer have udskilt sig i Forening med en Deel Jode som et Biprodukt af Virkningen, herom noget nærmere nedenfor.

Fremstillingsmaaden af Svovelsulfidætheren er, nærmere beskrevet, denne: Man tilbereder xanthogensyret Kali, og dette, naar derved attraaes en temmelig stor Mængde, lettest paa den Maade, at til en Opløsning af 1 D. Svovelsulfid i 18 til 20 D. vandfrie Alcohol føies fiint pulveriseret Kalihydrat i smaa Portioner under idelig Omröring indtil der kun er et meget svagt Overskud af Svovelsulfid, iagttageligt ved en svag Uklarhed naar lidt af Vædsken blandes med 6 til 8 Maal Vand, og at derhos Vædsken viser sig neutral for Prövefarverne. Naar Vædsken har klaret sig ved kortvarende Henstand filtreres den hurtigt gjennem Papir, uden at noget af det faste, (hvori nemlig undertiden kan befinde sig lidt ubundet Kalihydrat, skjönt den overstaaende Vædske har den ovenfor anførte Beskaffenhed) bringes paa Filtret.

Til Remanensen, hvori stedse er en betydelig Mængde uoplöst xanthogensyret Kali, föier man strax lidt vandfrie Alcohol, og hvis en

Prøve af denne Remanens, bragt i Vand befindes alkalisk, tilføies lidt Svovelkulfstof, og det hele omrøres vel. Filtratet henstiller man i en vidmundet, tilproppet Flaske i Iis.

Efter nogle Timers Forløb er Vædsken sammenløben til en krystallinsk, saltagtig Masse. Denne bringer man nu paa et Schertings-Filter og lader al Vædsken, der i Almindelighed er lidt gulfarvet, forløbe, og udvasker det paa Filtret samlede med smaa Portioner iiskoldt Alcohol, indtil det fraløbende ei længer blakkes ved Tilkomst af Vand. Det paa Filtret saaledes erholdte Salt bringer man nu uden videre i den grødagtige Tilstand i en vidmundet Flaske, som tilproppes vel, og det gjennemløbne gyder man til den ovenfor nævnte Remanens.

Man opvarmer nu denne Remanens med den tilsatte Vædske i Flasken under stadig Udröring, ved at holde den i Vand, opvarmet til omtrent 60°, men ikke höiere. Den derved erholdte Oplösning filtreres og behandles i alle Maader, som den første Portion, hvorved faaes en ny Portion reent xanthogensyret Kali, som man föier til den første Portion. Ved en gjentagen Behandling af Remanensen med det fraløbne som för, kan paa samme Maade faaes en tredje Portion, men senere faaes Moderluden sædvanligt saa stærkt farvet, at den vanskeligt fraskilles tilbörligt. Man kan ved denne Fremgangsmaade temmelig let tilvirke en betydelig Mængde xanthogensyret Kali.

Man udriver det nu i Glasset til en jevn tyk Vælling, om fornödent ved Tilsætning af lidt Alcohol. Til denne Masse föier man dernæst i smaa Portioner, under idelig Omröring, fiintpulveriseret, reent Jode. Der udskiller sig snart et saltagtigt Legeme samt Svovel, og over dette Bundfald samler sig en blegguul Vædske. Endelig antager denne Vædske, ved fortsat Tilkomst af Jode, en brunagtig Farve. Saasnart dette er indtraadt er der tilkommet et lidet Overskud af Jode. Thi föier man nu til en Prøve af denne brunagtige Vædske lidt Vand, saa udskiller sig Draaber af en brunfarvet Olie, og föies til denne noget klisterformigt Melstof, saa frem-

kommer strax den blaa Farve. Naar Vædsken har en reen blegguul Farve, giver den med Vand en blegguul Olie, og denne forraader med Melstof ikke et Spor af Jode; men ved den mindste Indblanding af brunt i Farven viser Jodet sig ved Melstof, saa man fölgelig simpelt hen kan bedömmen Forholdet blot efter Vædskens Farve.

Naar en svag Indblanding af brunt har viist sig i Vædskens Farve tilföies saameget xanthogensyret Kali under tilbörlig Omröring, at det brune netop, men tydeligt, forsvinder.

Man lader nu Blandingen henstaae tilproppet i omtrent 24 Timer, hvorved Mængden af det udskilte faste Legeme föröges. Nu filtreres og derpaa udvaskes noget ved Alcohol.

Filtratet indestillerer man derpaa ved Vandbad i en Retort indtil omtrent $\frac{1}{4}$ er tilbage. I det afkjölede Residuum er da udskilt endeel af et fast Legeme. Man fragyder den overstaaende klare Vædske, bringer det faste paa et Filster og udvasker, efter tilbörlig Afröbning, med lidt Alcohol. Den saaledes erholdte og den fragydede Vædske underkaster man da en Destillation ved jevnt stigende Varme i Oliebad. Naar Baddets Temperatur er omtrent 150° fragyder man det overdrevne og fortsætter dernæst Destillationen ved jevnt stigende Varme næsten til Törhed. Der tilbagebliver da en sortebruun, fernisagtig Masse, just ikke i stor, men dog heller ikke i ubetydelig Mængde. — Destillatet er nu et blegguult, olieagtigt Legeme.

Ved gjentagen Destillation af dette overgaaer alt uden Residuum og uden noget Tegn til Destruction, men det er ikke muligt saaledes at faae noget med et bestemt Kogepunct. Men sammenryster man det paa ovenanförte Maade, ved den sidste Destillation erholdte Product med 4 til 5 Maal Vand, saa udskilles i stor Mængde et blegguult, olieagtigt Legeme, kun lidet tungere end Vand, og som man derfor kun med nogen Vanskelighed faer samlet nederst i Skilletragten. Anvender man Behandlingen med Vand, förend der er fraskilt saa megen Alcohol, at Destil-

lationen skeer ved omtrent 150° , saa faaer man en melket Vædske, hvoraf udskiller sig en langt mindre Mængde Olie. — Man fratapper Olien og derpaa Vandet, og behandler nu hiin paa samme Maade med en ny Portion Vand. Efter at have skilt den mechanisk saavidt muligt fra Vand, lader man den henstaae i 24 Timer med en passende Mængde grovstødt, smeltet Chlorcalcium, fragyder den derpaa gjennem et Filter og underkaster den nu atter en Destillation.

Denne indtræder nu under Røgning først naar Badets Temperatur er omtrent 220° og vedbliver ved denne Temperatur. Destillationen kan fortsættes til Tørhed uden at der tilbagebliver andet end en høist ubetydelig bruun Plet. Dette Destillat er nu den rene Svovelsulfæther.

Men förend jeg nærmere beskriver denne, maa jeg anföre noget om det faste Legeme, erholdt ved Dannelsen af samme. Det, som först faaes ved Behandlingen af det xanthogensyrede Kali med Jode er, naar det ved Udvaskning med Alcohol er befriet tilbörligt fra alt olieagtigt, en Blanding af meget Jodekalium og noget Svovel. Det som udskiller sig under Concentreringen af Vædsken er en Blanding af meget Svovel og lidt Jodekalium. Jeg har ikke kunnet finde andre Stoffer deri, navnlig forraadte Svoelet ved Destillation aldeles ikke Kulstof.

Det sortebrune fernisagtige Residuum, erholdt ved den første Destillation til Tørhed, er en Forbindelse af særegen Beskaffenhed; men Mængden deraf var saa ringe, at den ikke tillod en grundig Undersögelse, men syntes ogsaa af samme Grund ei vel at kunne betragtes som et væsentligt Biproduct. Det oplöste sig for største Delen i Vand til en brunsort, efter Filtrering klar Vædske, der var yderst svagt alkalisk. Salpetersyre virkede livligt derpaa; og satte man först lidt Melstoffklister til Massen, og dernæst tilföiede lidt Salpetersyre, saa fremkom tydelig Reaction for Jode. Med Saltsyre gav den et rödligbrunt, flokket Bundfald, og den overstaaende Vædske blev ufarvet. Det törrede Bundfald gav ved Ophedning noget Svovel og en kulagtig Masse. Som det synes er

det en egen Forbindelse af Kulstof, Svovel og Jode, der kan danne Forening med Kalium.

Den paa ovenfor anførte Maade erholdte Svovelsulfid er et blegguult, klart Liquidum, af en temmelig stærk, ei behagelig, men dog just heller ikke meget ubehagelig Lugt. Smagen er sødagtig; det er neutralt for Prøvefarverne. Det taaler -20° uden at vise mindste Tegn til at ville storkne. Det lader sig kun vanskeligt antænde, naar det ei forud er stærkt opvarmet. Luen giver, forstaaer sig, Lugt af Svovelsyrling. Vægtfylden er 1,0703 ved 18° . En nøiagtig Bestemmelse af Røgepunctet søgte jeg ved at ophede en Portion i en Kolbe med et isat Thermometer. Ved to Forsøg indtraadte Røgningen mellem 210° og 212° . Quantiteten, hvormed jeg maatte anstille Forsøget var ei saa stor, at Thermometret kunde sænkes dybt i Vædsken, muligen er derfor Røgepunctet lidt høiere.

Svovelsulfid er aldeles uopløselig i Vand. Alcohol og Æther optage den i ethvert Forhold. Den opløser Jode til en brunfarvet klar Vædske. Kalium og Natrium virke næsten aldeles ikke derpaa ved almindelig Temperatur og ved at opvarmes dermed indtræder kun en yderst svag Luftudvikling. Concentreret Salpetersyre virker først næsten ikke derpaa, men efter at have været blandet nogle Öieblikke dermed, indtræder en meget voldsom Virkning, der iøvrigt ikke syntes at indbyde til nærmere Undersøgelse.

Hvad nu angaaer den analytiske Undersøgelse over dette Product saa bestaaer den i følgende.

Jeg fandt det beqvemt at indbringe Olien til Forbrænding ved at tage et Glasrör omtrent 4 Tommer langt og omtrent $\frac{1}{2}$ Tomme vidt, tilsmeltet i begge Ender, men dernæst saaledes afslebet efter Længden, at kun omtrent $\frac{1}{2}$ Tomme ved hver Ende forblev tillukket. I dette Rör bragte jeg Kobberoxid, bestemte Vægten, tilføiede Olien draabevis saa at den blev udbredt over alt Oxidet, veiede nu atter, og indbragte nu

hurtigt dette Rör i Forbrændingsröret, hvori forud var indbragt en passende Mængde af en Blanding af Kobberoxid og chromsyret Blyoxid, og fyldte derpaa Forbrændingsröret med samme Blanding. Nu fuldförte jeg Forbrændingen for Bestemmelsen af Kulstof og Brint paa sædvanlig Maade.

0,508 grm. Æther gav 0,527 grm. Kulsyre og 0,150 grm. Vand, hvilket er for 100 D. Æther 144,47 D. Kulsyre og 59,415 D. Vand, altsaa

Kulstof 59,40

Brint 6,598.

0,125 grm. Æther gav 0,185 grm. Kulsyre og 0,075 grm. Vand, hvilket er for 100 D. Æther 146,4 D. Kulsyre og 60,0 D. Vand, altsaa for 100 D. Æther:

Kulstof 59,825

Brint 6,665

Middeltallene ere:

59,612

6,650

$$\text{Nu er } \frac{5961,2}{75} = 52,816$$

$$\text{og } \frac{665,0}{6,2598} = 106,25,$$

$$\text{og } \frac{106,25}{52,816} = 2;$$

altsaa indeholder Ætheren 2 Atomer Brint mod 1 At. Kulstof. —

For Bestemmelsen af Svovelet brugte jeg min sædvanlige Fremgangsmaade, nemlig Forbrænding ved en Blanding af Kobberoxid, chloresyre Kali og kulsyre Natron, alt i fuldkommen reen Tilstand i et Rör som for Bestemmelsen af Kulstof og Brint, Udkogning i en Sölv-skaal med Vand med Tilsætning af mere kulsyre Natron og dette gjentaget saa længe, at det resterende Kobberoxid gav med Saltsyre en Op-lösning, der ei, selv ved Henstand i flere Dage, efter Tilkomst af Chlor-

G*

baryum gav ringeste Uklarhed; dernæst Rensning af Røret ved Saltsyre, Tilgydning af denne til den forud med Saltsyre overmættede, ved Filtrering og Udvaskning erholdte Vædske, Fælding i varm Tilstand med Chlorbaryum, Samling af Bundfaldet paa et Filter, Bortbrænding af Filtret og tilbørlig Glødning, Veining, Fradrag af den, iøvrigt ubetydelige Vægt for Filtrets Aske.

Ætheren blev indbragt i Forbrændingsrøret ved Hjælp af det ovenfor omtalte Rør med en Blanding af Oxid og kulsyret Natron.

0,553 grm. Æther gav paa denne Maade 1,099 grm. svovelsyret Baryt, hvilket er for 100 D. Æther 511,53 D. svovelsyret Baryt, følgelig
Svovel: 42,96 D.

0,186 grm. Æther gav 0,581 grm. svovelsyret Baryt, hvilket er for 100 D. Æther 312,56 D. svovelsyret Baryt, følgelig 45,095 Svovel.

Lægges til Middeltallene for Kulstof og Brint, nemlig

59,612 Kulstof

6,630 Brint,

45,027 Svovel

saa faaes 89,269.

Nu $100 - 89,269 = 10,731$.

Altsaa have Forsøgene givet for 100 D. af Ætheren:

$O = 10,731$

$S = 45,027$

$C = 59,612$

$H = 6,630$

Nu er: $\frac{1073,1}{100} = 10,73$

$\frac{4502,7}{201,165} = 21,5$

og $\frac{5961,2}{75} = 52,6$

Forholdet mellem disse Qvotienter er, med ubetydelige Afvigelser som 1:2:5, og Sammensætningen maa følgende være:

$$O = 100,000$$

$$S^2 = 402,530$$

$$C^5 = 575,000$$

$$H^{10} = 62,598$$

$$939,728.$$

Beregnes Forholdene for 100 D. Æther under Forudsætning af denne Sammensætning, saa faae vi

$$O = 10,640$$

$$S = 42,815$$

$$C = 59,905$$

$$H = 6,640,$$

og disse Tal stemme, som man seer, tilbørligt med dem, som Forsøgene have givet.

Vi have altsaa i dette Stof, som alt foreløbigen antydte, Elementerne for 1 At. Æther eller Æthyloxid og for 1 At. Svovelkulstof, og der kan da vist ikke være Tvivl om at betragte det som $C^4 H^{10} \cdot O + CS^2$, saa at dette Stof følgerigt afgiver en Bekræftelse for Forestillingen om en Forening mellem et Sulfuret og et organisk Oxid.

Den Maade, hvorpaa Svovelkulstofætheren forholder sig med en Opløsning af Kalihydrat i Alcohol, hvilket Forhold jeg har udsat at omtale indtil dens Sammensætning var beviist, stemmer med denne.

Opløser man nemlig en tilbørlig Mængde Svovelkulstofæther i en Opløsning af Kalihydrat i vandfrie Alcohol og lader Opløsningen henstaae 6 til 10 Timer i et vel tilsluttet Glas, saa sammenløber den til en hviid, pulverformig-krystallinsk Masse. Opløsningen har nu en temmelig tydelig Lugt af Mercaptan. Udvasker man det udkrystalliserede paa et Filter med

Alcohol indtil samme ei opløser mere, saa tilbagebliver et Salt, der i alle Maader forholder sig som kulsyret Kali. Underkaster man nu det erholdte, af Mercaptan lugtende Filtrat en Destillation i Vandbad ved Anvendelse af et vel afkjølet Forlæg indtil omtrent $\frac{1}{4}$ er overgaaet, saa har man et Destillat, der i alle Maader forholder sig som en alcoholisk Opløsning af Mercaptan; det giver navnlig med eddikesyret Blyoxid det gule, stærkt glindsende Bundfald og med en Opløsning af Kobberchlorid og Guldechlorid det hvide Bundfald.

Man kan fölgelig antage, at denne Virkning bestaaer deri, at af $C^4 H^{10} O + CS^2$ forener sig C med O af Ætheren og med 1 At. Ilt af $H^2 O$ i Hydratet til CO^2 , der forener sig med $K O$, medens det ene At. Svovel forener sig med Æthylet i Iltens Sted og det andet Atom Svovel med de 2 At. Brint, og derhos Svovelbrinten med Svovelæthylet.

Men ved længere Henstand af Blandingen, og ved Ophedning af samme indtræde flere Virkninger, hvilke dog nok maa betragtes som Bivirkninger. Der danner sig nemlig lidt Svovelkalium, og, idetmindste ved Henstand af Blandingen uden Opvarmning i flere Dage i en vel tilproppet Flaske, xanthogensyret Kali. Sandsynligviis gaaer Dannelsen af dette Salt, hvilken man, forstaaer sig, let kan tænke sig at ledsage den af Mercaptan, men da uden at derved tillige dannes kulsyret Kali, forud for den af Svovelkalium: xanthogensyret Kali giver nemlig let Svovelkalium.

Forskjellen mellem det xanthogensyrede Kali og Svovelkulstofætheren i Henseende til den elementære Sammensætning er den, at hiint foruden Kalium, indeholder 1 At. Ilt, 1 At. Kulstof og 2 Atomer Svovel, som ikke findes i Svovelkulstofætheren. Kaliumet have vi i det udskilte Jodekalium og rimeligviis alt Svovelet i det som samtidigen udskiller sig; men det ene Atom Kulstof og det ene Atom Ilt, hvor befinde vel de sig?

Virkingen mellem Saltet og Jodet foregaaer, som bemærket, uden ringeste Luftudvikling, og der kan følgende ikke have dannet sig blot Kuloxid. Men muligen er der samtidig med Svovelkulfstofætheren opstaaet en Forening af Kulstof, Ilt og Jode, svarende til den bekjendte Forening af Kulstof, Ilt og Chlor. Hvad saa end tillige har dannet sig maa dette være i den fradrevne alcoholiske Vædske.

Jeg undersøgte denne ved at underkaste den ved lind Varme en Destillation i en Kolbe med Rör indtil omtrent $\frac{1}{8}$ var tilbage. Residuet gav med Vand en stærkt plumret Vædske, som ved nogen Opvarmning udsatte et olieagtigt Legeme, der i alle Maader forholdt sig som Svovelkulfstofæther. Destillatet sammenrystet med 5 til 6 D. Vand gav ligeledes en melket Vædske, som ved Henstand först syntes at bundsætte et hvidt pulverformigt Legeme, men deraf kunde dog intet samles, hvorimod der havde samlet sig noget af et blegguult, glindsende, gjennemsigtigt olieagtigt Legeme, af en anden Lugt end Svovelkulfstofætheren, og som, at dömme efter den Lethed, hvormed det bundsætte sig i Sammenligning med hiin, höist sandsynligt ogsaa havde en større Vægtfylde. Dette olieagtige Legeme er ogsaa derved forskjelligt fra Svovelkulfstofætheren, at det lader sig særdeles let antænde og sikkert hörer til de meget let fordampelige Stoffer.

Ved Forbrændingen af dette Stof, der skeer med en blegblaa Luc, tilbageblev i betydelig Mængde et bruunt, tjæreagtigt Legeme, som baade ved Udseende og Lugt lignede en Oplösning af meget Jode i lidt Olie. Dette brune Legeme gav med Melstoffklister i meget stor Mængde det blaa Jodemelstof, hvorimod Olien ligefrem ved Melstof ikke forraadte Spor af Jode.

Det er saaledes sandsynligt, at det ene Atom Kulstof og det ene Atom Ilt giver den antydede Forening med Jode. Ved Forbrændingen

af dette olieagtige Legeme syntes at fremtræde Lugt af Svovelsyring, der dog muligen kun hidrørte fra en Indblanding af lidt Svovelsulfid. Mængden, hvori jeg erholdt dette olieagtige Legeme, var ei stor nok til at jeg derover kunde anstille en grundig Undersøgelse.

I Destillatet, erholdt ved den ovenfor omtalte Concentrering af den alcoholicke Vædske, har jeg af og til truffet Svovelsulfid, men i saa ringe Mængde, at det vist ikke kan betragtes som et væsentligt Product.
