

Om

**Virksomheden mellem Kali-Methyloxyd-
Sulphocarbonat og Jode,**

med Bemærkninger om det olieagtige Product ved Dannelsen af xanthogensyret
Kobberoxydül

af

W. C. Zeise.
Professor.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

1950

Som bekjendt giver en Opløsning af Kalihydrat i Træalcohol med Svovlkulstof et Salt, der i alle Maader svarer til det xanthogensyrede Kali med Vinalcohol. Skjönt der nu med god Grund lod sig formode, at dette Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonat vilde forholde sig med Jode paa en Maade, aldeles analog med den, hvorpaa det xanthogensyrede Kali eller Kali-Æthyloxyd-Sulphocarbonatet forholder sig, saa syntes det mig dog Umagen værd, for at faae denne Art af Undersøgelse fuldstændig, ogsaa at forsøge hiint Salt.

Hovedresultatet af denne Undersøgelse er, at derved ligeledes skeer en Fraskilling af 1 At. Svovelsulstof og 1 At. Ilt og frembringes en Forening af 1 At. Methyloxyd og 1 At. Svovelsulstof, altsaa en Methyloxydæther med Svovelsulstof, hvori dette er Syren.

Fremstillingsmaaden heraf er omtrent som ved Svovelsulstof-Æthyloxydet. Man forskaffe sig en maadelig stærk Opløsning af Kalisaltet ved at sætte fint pulveriseret Kalihydrat til en Opløsning af Svovelsulstof i reen Træalcohol indtil Opløsningen paa den ene Side ikke bliver melket ved Vand og paa den anden Side ikke reagere alkalisk. Til denne Opløsning föier man under stadig Omrystning saa meget Jode i fint pulveriseret Tilstand, som den kan optage uden at antage en brunagtig Farve. Efter nogen Henstand fraskiller man ved Filtrering det udskilte Jodekalium og Svovel, og destillerer Filtratet til Tørhed. Mængden af Træalcohol i den saaledes erholdte Opløsning af Ætheren er i Almindelighed for stor til at man ved Tilsætning af Vand kan bevirke Fraskillingen; man faaer ved samme en melket Vædske, som ikke udsætter Ætheren tilbørligt. Men Fraskillingen af den for store Mængde Træalcohol kan her ikke skee ved en simpel Destillation saaledes som Fraskilling af Viinalcohol ved Svovelsulstof-Æthyloxyd: der overgaaer stedse ved den simple Destillation baade Træalcohol og Æther i et saadant Forhold, at derved ei opnaaes nogen Concentrering. Denne bevirkes derimod let naar til den paa Træalcohol rige Opløsning i en Retort sættes en passende Mængde fiinstødt smeltet Chlorcalcium, og man efter nogen Henstand indtil al Vædske er indsuget, destillerer ved lind Varme. Der tilbageholdes da Træalcohol i Forbindelse med Chlorcalcium og man faaer nu i Destillatet en saa stærk Opløsning, at tilsat Vand bevirker en fuldstændig Adskillelse af Ætheren, hvilken samler sig nederst i Blandingen. Efter Fratagning af denne lader man den henstaae noget med Chlorcalcium og rectificerer atter, hvorved imidlertid kun tilbagebliver meget lidt af et brunagtigt Legeme. Destillatet er da det rene Methyloxyd-Sulphocarbonat.

Almindeligviis faaer man mellem det udskilte Salt og Svovelet et tungt, tyktflydende olieagtigt Legeme, som man kunde fristes til at holde for et særeget Product. Men ved at destilleres giver det Svovelkulstof-Methyloxyd og et Residuum af Svovel, og det synes følgende blot at hidrøre derfra, at en Deel Svovel tilbageholder en Portion af Ætheren; ogsaa forsvinder største Delen af dette olieagtige Bundfald ved længere Henstand med den øvrige Vædske.

Methyloxyd - Sulphocarbonatet har en blegguul Farve, en særegen ei behagelig Lugt, stærk sød Smag og er fuldkommen neutralt. Vægtfylden fandt jeg = 1,17; Kogepunctet = 154°. Den overdestillerer uden Tegn til Destruction. Den er uopløselig i Vand, let opløselig i Alcolhol og Æther, lader sig kun vanskeligt (kun i opvarmet Tilstand) antænde og forbrænder med en blaaagtig Lue med Lugt af Svovelsyrning.

0,2907 grm. Æther gav 0,303 grm. Kulsyre og 0,140 grm. Vand, hvilket er for 100 D. Æther Kulsyre = 104,63 Vand = 48,15.

0,262 grm. Æther gav 0,283 grm. Kulsyre og 0,125 grm. Vand, altsaa for 100 D. Æther: Kulsyre = 108,105 og Vand = 47,709.

0,3133 grm. Æther gav 0,333 grm. Kulsyre, altsaa for 100 D. Æther Kulsyre 106,28 D.; Vandet blev her ikke bestemt.

0,1757 grm. Æther gav 0,180 grm. Kulsyre og 0,088 grm. Vand, hvilket er for 100 D. Æther, Kulsyre 102, 44 D. og Vand 50,085 D.

0,182 grm. Æther gav 0,195 grm. Kulsyre, hvilket er for 100 D. Æther, Kulsyre = 105, 22 D.; Vandet blev her ikke bestemt.

0,240 grm. Æther gav ved Forbrænding 0,903 grm. svovelsyret Baryt, hvilket er for 100 D. Æther 376,22 svovelsyret Baryt.

0,254 grm. Æther gav 0,960 svovelsyret Baryt, altsaa for 100 D. Æther 377,9 D.

De for 100 D. Æther erholdte Quantiteter af Kulsyre ere altsaa 104,63; 108,105; 106,28; 102,44; 105,22. Middeltallet heraf er 105,335, hvilket svarer til 28,734 D. Kulstof (C = 75). De erholdte Quantiteter af Vand ere 48,15; 47,79; 50,085, hvis Middeltal er 48,644, hvilket svarer til 5,30 D. Brint. Mængden af erholdt svovelsyret Baryt ere 376,22 og 377,9, hvoraf Middeltallet er 377,06 og hvortil svarer 52,1 Svovel.

Analysen har altsaa givet for 100 D. Æther: 28,734 D. Kulstof, 5,30 D. Brint, 52,10 D. Svovel og følgende 13,866 D. Jlt.

Beregnes Ætheren som en Forening af 3 C, 6 H, 2 S og O, saa faae vi:

29,434 Kulstof.

4,896 Brint.

52,610 Svovel.

13,060 Jlt.

Der kan fölgelig ikke være Tvivl om, at dette er den elementære Sammensætning, og Sammensætningsmaaden er da rimeligst $C^2 H^6, O + CS^2 = 764,77$.

Angaaende Analysen vil jeg tilføie, at den blev foretagen med Portioner tilvirkede i forskjellige Gange og saavel med det, der var vundet ved Destillation af det olieagtige som med det övrige. Til Forbrændingen for Kulstof og Brint blev anvendt en Blanding af Kobberoxyd og chromsyret Blyoxyd; Forbrændingen for Bestemmelsen af Svovelmængden skete ved en Blanding af chlorsyret Kali, Kobberoxyd og kulsyret Kali. Den afbrændte Masse blev udkogt med en meer end tilstrækkelig Mængde kulsyret Kali og omhyggelig udvasket. Den med Saltsyre overmættede Oplösning blev fældet med Chlorbaryum o. s. v. Ætheren blev ved disse Forsög paa sædvanlig Maade afveiet og indbragt i en aflang Glasblære.

En Oplösning af Methyloxydsulphocarbonat i en Oplösning af Kalihydrat i Viinalcohol, eller Træalcohol, giver ved Henstand i en vel tilsluttet Flaske en Udskilling af krystalliseret kulsyret Kali, men der medgaaer her betydelig længere Tid til denne Destruction end ved Æthyloxyd-Sulphocarbonat. Upaatvivleligt dannes tillige den til Mercaptanet svarende Sammensætning af Methyloxyd, saa at Virkningen kan fremstilles saaledes: $C^2 H^6, O + CS^2$ med $KO + H^2O = KO. CO^2 + C^2 H^6. S + H^2S$.

Ved almindelig Temperatur virker Kalium ubetydeligt paa Ætheren, men ved Opvarmning indtræder nogen Luftudvikling og der dannes Svovelskalium.

Stærk Salpetersyre virker voldsomt derpaa; men ved Kogevand kan bevirkes Iltning af en Deel af Svoelet, og Ætheren bliver derved til et Legeme, som ikke udskilles af den sure Oplösning ved Vand; kun maa Fremgangsmaaden være den, at man til Blandingen af megen Saltsyre og lidt Æther sætter Salpetersyre i flere Portioner. 0,437 gram. Æther saaledes behandlet ved Digestiom med Kogevand indtil al Virkning havde ophört, gav 0,611 grm. svovelsyret Baryt, altsaa for 100 D. Æther 139,81 D. svovesyret Baryt, som svarer til 19,0 D. Svovel, altsaa lidet over $\frac{1}{3}$ af det, den anvendte Mængde Æther indeholdt.

En meget forunderlig Omstændighed ved disse Forsög er den, at der ved Virkningen af Jode paa den træalcoholiske Oplösning af Kali-Methyloxyd-Sulphocarbonatet i nogle Tilfælde har udviklet sig i hetydelig Mængde en særegen Luft, i andre Tilfælde derimod aldeles ingen. Da jeg ifjor Sommer tilvirkede nogle Portioner af Ætheren, blev jeg flere Gange opmærksom paa en indtrædende Brusning i Blandingen, i det Jodepulveret blev sat til Oplösningen, fornemmelig henimod det Punct da Destructionen af Saltet var fuldendt. Jeg anstillede derefter et herhenhörende regelmæssigt Forsög ved at föie Jodet gennem et Tilgydningsrör til Saltoplösningen, indesluttet lufttæt i en Flaske, forsynet med et i Qvægsölv gaaende Ledningsrör, og da al atmosfærisk Luft kunde antages uddreven opsamlede jeg virkelig omtrent 200 Cubikcentimeter Luft.

Ved Undersøgelse af denne Luft fandtes, at den havde en svag Lugt, lignende den af Ætheren, at den var tungere end atmosfærisk Luft, forbrændte med en bleg, blaa Lue og gav derved en kun meget svag Lugt af Svovelsyring, at den indsugedes temmelig let af Barytvand og Kalkvaud, mindre let af Ammoniak og gav efter kort Tid dermed brunfarvede Vædske, at den ikke indvirkede paa en Blyopløsning, at den hverken før eller efter Forbrændingen forraadte ved Meelstof Spor af Jode.

Nogle Forhold kunne synes at hentyde paa, at denne Luft var Methyloxyd, men andre passe ikke dermed, og hvorledes skulde vel denne Luft kunne opstaae under hine Omstændigheder?

Men alt dette er kun af ringe Interesse; thi jeg har senere ikke været i Stand til at fremkalde Spor af denne Luft.

Da jeg i Löbet af Vinteren tilberedte nogle nye Portioner af Ætheren, var det mig paafaldende, at den omtalte Brusning stedse udeblev. Jeg havde derved anvendt Træalcohol, oprindelig fra en anden Fabrik, og forsøgte nu den før anvendte, hvoraf jeg endnu havde en Rest, med Jodepulver. Kun naar Saltopløsningen forud var opvarmet noget, gav den med Jodepulveret noget, der kunde tages for Brusning ved en Luftudvikling, men et herover anstillet regelmæssigt Forsøg gav ei Spor af Luft. I Betragtning af, at der muligen kunde have været et Overskud af Kali i Saltopløsningen da Luftudviklingen fandt Sted, forsøgte jeg en Portion, hvormed dette var Tilfældet, men ligeledes uden nogen Luftudvikling. Jeg maa fölgelig erklære mig aldeles ude af Stand til at forklare denne Afvigelse.

En anden Omstændighed fortjener endnu at omtales, at nemlig Saltopløsningen efter Tilkomst af en vis Mængde Jode udstöder en, snart meget stærk, snart meget svag hviid Taage, men undertiden saa godt som ingen. Ved den første Destillation af Blandingen fremtræder ogsaa denne Taage, men senere forsvinder den, og det rene Hovedproduct, Ætheren, viser ikke dette Forhold.

Disse afvexlende Phænomener ved Dannelsen af dette Stof kunde friste til Mistillid til en constant Sammensætning derved. Tildeels af den Grund har jeg ogsaa anstillet en talrig Mængde Forsøg derover; de bleve anstillede med Portioner, hvis Tilvirkning rimeligviis stedse har været ledsaget af Luftudviklingen. Analysens Resultater kunne aabenbart ei føre til andet, end det alt anførte, bestemte Hovedresultat.

Ved denne Leilighed troer jeg ogsaa at burde omtale det Product, som egentlig gav Anledning til hine Forsøg med Jode, nemlig det olieagtige Legeme, hvis Dannelse ledsager Dannelsen af det xanthogensyrede Kobberoxydul. Efter dets Egenskaber at dömmе kan det ingenlunde antages for at være det samme som det Jodet giver med den alcoholiske Opløsning af xanthogensyret Kali.

Dette Stof, som jeg derfor har givet et andet Navn og som jeg indtil videre kalder *Xanthelen*, afviger blandt andet deri fra Æthyloxyd-Sulphocarbonatet, erholdt paa før

anførte Maade ved Jode, at det ikke kan destilleres for sig uden aldeles at forkulles. Det er blandt andet af den Grund et meget möisommeligt Arbeide, at faae det i en Tilstand, hvori det kan antages for reent.

Fremgangsmaaden er denne: En alcoholisk Oplösning af vandfrit Kobberchlorid fældes nöiagtigt med en alcoholisk Oplösning af xanthogensyret Kali. For nu at fraskille det i Vædsken oplöste, ved Indvirkning af Metalchloreretets halve Chlormængde paa Xanthogensyren dannede Xanthelen, hvilket er langt mindre fordampeligt end Alcoholen, fradestilleres en Deel af denne. Nu at blande Residuet med Vand til Fraskilling af det deri oplöste Xanthelen, nytter ikke; thi derved faaes kun en melket, svovelrig Vædske, som ikke klarer sig. Jeg valgte derfor först at föie Æther til hiint Residuum, fraskilte ved Filtrering det derved udskilte, som er noget Chlorkalium og Svovel, og nu sammenrystede jeg Blandingen med Vand. Dette optog da Alcoholen idet Ætheren fraskilte sig i Forbindelse med Xanthelenet. Den derpaa fraskilte ætheriske Oplösning befriede jeg ved Destillation formedelst lind Varme fra en Deel Æther, og Resten bortskaffede jeg ved at lade Residuet henstaae i fortyndet Luft over Svovelsyre. Men det saaledes erholdte Product indeholder endnu en Portion Svovel oplöst; og fra dette kan Xanthelenet ikke skilles ved en simpel Destillation, efterdi det, som anført, derved destrueres. Ved Destillation blot med Vand undgaaes Destructionen, men denne Destillation gaaer yderst langsomt. Ved at anvende en mættet Kogsaltoplösning gik det noget hurtigere, og derved fik jeg da endelig en Portion rectificeret, hvilken jeg efter ny Udvaskning med Vand bragte i tör Tilstand ved at lade den henstaae noget over Svovelsyre.

Xanthelenet har en blegguul Farve, en særegen Lugt, kjendelig forskjellig fra den ved Æthyloxyd-Sulphocarbonatet og Methyloxyd-Sulphocarbonatet; dens Vægtfylde er kjendelig ringere end ved disse to, der have saa godt som samme Vægtfylde, nemlig 1,17, thi Xanthelenets er = 1,105. Med Jode giver det en bruen Oplösning, som det synes uden nogen Destruction. Ved Ophedning i Destilleerredskab giver det, under Forkulning, et Destillat, hvis Lugt ligner meget den ved det Destillat, som faaes af xanthogensyret Kali. En Oplösning deraf i en alcoholisk Kalioplösning giver snart ved Henstand en rigelig Udskilling af et saltagtigt Legeme, men dette er paa ubetydeligt nær oplöseligt i Alcohol, og synes blot at være en Blanding af xanthogensyret Kali og Svovelkalium, og ved Destillation af den fra det udkrystalliserede Legeme skilte Vædske, faaes et Destillat, der ikke forraader Mercaptan; her er fölgelig ogsaa et Forhold, hvorved Xanthelenet differer betydeligt fra Svovelkulstofætheren.

Hvad angaaer Sammensætningen, da har jeg for Öieblikket ikke et tilstrækkeligt Antal Data til at bestemme den fuldstændigt; med nogenledes Sikkerhed kan jeg kun anföre, at det indeholdt 39 pCt. Kulstof og 6, 6 pCt. Brint. Dette er saa godt som nöiagtigt samme Mængdeforhold som ved Svovelkulstof-Ætheren eller Æthyloxyd-Sulphocar-

bonatet. At der ved Dannelsen af Xanthelen udskilles Svovel, ligesom ved Dannelsen af Svovelkulstof-Ætheren formedelst Jode, har jeg ogsaa senere erfaret med fuld Vished; thi man forefinder Svovel i betydelig Mængde saavel i det raa Xanthelen som i Alcoholen, der er benyttet til Udvaskning af det xanthogensyrede Kobberoxydül. Lægges hertil, at det af theoretiske Grunde er meget sandsynligt, at Virkningen af Jodet paa det xanthogensyrede Kali og af Chloret, som Kobberchloridet afgiver ved at blive til Chlorür, i det væsentlige maa være eens, saa synes der at være meget som antyder, at Xantelenet er isomert, eller i det mindste polymert med Æthyloxyd-Sulphocarbonatet.
