

Bidrag

til

de organiske Kvægsølvforbindelsers Kemi.

Af

Einar Biilmann.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. X. 2.



København.

Hovedkommissionær: Andr. Fred. Høst & Søn, Kgl. Hof-Boghandel.

Blanco Lunos Bogtrykkeri.

1901.

Pris: 1 Kr. 80 Øre.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
I , med 42 Tavler, 1880—85		
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880	29.	50.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50.
3. Steenstrup, Jap. Sepidiarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Cyclopia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885	1.	85.
II , med 20 Tavler, 1881—86		
1. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odin. Bidrag til Kundskab om Manganets Iiter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksølvøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III , med 6 Tavler, 1885—86		
1. Zeuthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	16.	"
2. Levinsen, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885	10.	"
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Meinert, Fr. De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886	6.	75.
IV , med 25 Tavler. 1886—88		
1. Boas, J. E. V. Spolia Atlantica. Bidrag til Pteropodernes Morfologi og Systematik samt til Kundskaben om deres geografiske Udbredelse. Med 8 Tavler. Résumé en français. 1886	10.	50.
2. Lehmann, A. Om Anvendelsen af Middelgradationernes Metode paa Lyssansen. Med 1 Tavle. 1886	1.	50.
3. Hannover, A. Primordialbrusken og dens Forbening i Truncus og Extremiteter hos Mennesket før Fødselen. Extrait en français. 1887	1.	60.
4. Lütken, Chr. Tillæg til Bidrag til Kundskab om Arterne af Slægten <i>Cyamus</i> Latr. eller <i>Hvallusene</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	60.
5. — Fortsatte Bidrag til Kundskab om de arktiske Dybhavs-Tudsefiske, særligt Slægten <i>Himantolophus</i> . Med 1 Tavle. Résumé en français. 1887	"	75.
6. — Kritiske Studier over nogle Tandhvaler af Slægterne <i>Tursiops</i> , <i>Orca</i> og <i>Lagenorhynchus</i> . Med 2 Tavler. Résumé en français. 1887	4.	75.
7. Koefoed, E. Studier i Platsoforbindelser. 1888	1.	30.
8. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 3 ^{die} Afhandling. Med 12 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1888	6.	45.

(Fortsættes paa Omslagets S. 3.)

Bidrag

til

de organiske Kvægsølvforbindelsers Kemi.

Af

Einar Biilmann.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 6. Række naturvidensk. og mathem. Afd. X. 2.



København.

Bianco Lunos Bogtrykkeri.

1901.

Indhold.

	Side
I. Indledning	5 (95).
II. Oversigt over Undersøgelsens Hovedresultater	10 (100).
III. Experimentel Del	17 (107).
1. Akrylsyre	17 (107).
2. Krotonsyre	23 (113).
3. Kanelsyre	26 (116).
4. Maleinsyre	27 (117).
5. Fumarsyre	32 (122).
6. Itaconsyre	35 (125).
7. Citraconsyre	40 (130).
8. Mесаconsyre	42 (132).
9. Malonsurt Æthyl	43 (133).
10. Malonsyre	46 (136).
11. Æthylmalonsyre og æthylmalonsurt Æthyl	52 (142).
12. Acetone	53 (143).
13. Aceteddikeæther	55 (145).
14. Acetylacetone	57 (147).

I. Indledning.

Undersøgelser af Hofmann og Sand¹⁾ og af mig selv²⁾ have vist, at Stoffer, der indeholde en Æthylenbinding, vise en ejendommelig Evne til at reagere med Merkurid-salte under Addition af et Kvægsølvatom, hvis ene Valens er mættet af en Syrerest, og en elektronegativ Ion, idet Dobbeltbindingen samtidig hæves. Af Olefiner dannes saaledes Forbindelser af Sammensætningen $\text{HO} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{HgX}$ (X er en Syrerest). Af Æthylen faas saaledes en Æthanolforbindelse, af Propylen en Propanolforbindelse, af Butylen en Butanolforbindelse. Men tillige dannes de ved Vandfraspaltning heraf afledede Olefinsubstitutionsprodukter, som altsaa have Sammensætningen $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{HgX}$, og af Æthylen kan endelig faas en Æthylætherforbindelse $\text{XHg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgX}$. Allylalkohol reagerer paa samme Maade og danner tre Rækker af Forbindelser: Propylenglycolforbindelser $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{HgX}$, Allyloxydforbindelser $\text{C}_3\text{H}_5\text{OHgX}$ og Allenforbindelser $\text{C}_3\text{H}_3\text{HgX}$.

Med Hensyn til Forbindelsernes Dannelsesmaade antage Hofmann og Sand, at det reagerende Kvægsølv salt HgX_2 er dissocieret til $\text{X}-$ og $-\text{HgX}$, og disse to skulle da adderes til de to Kulstofatomer, der ved Dobbeltbinding ere bundne til hinanden, idet Æthylenbindingen samtidig hæves. Af Æthylen dannes altsaa herefter eksempelvis primært Forbindelsen $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgX}$. Denne faas imidlertid ikke isoleret som saadan, men undergaar forskellige Omdannelser, idet det til Kulstof bundne X enten ved Hydrolyse ombyttes med Hydroxyl, hvorved dannes en Æthanolforbindelse $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgX}$, eller idet denne Forbindelse reagerer med det primære Reaktionsprodukt under Dannelse af en Æthylætherforbindelse $\text{XHg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgH}$, eller endelig idet der fraspaltes Syre, XH , fra ét Molekule primært Reaktionsprodukt under Dannelse af en Æthenforbindelse. Paa samme Maade bliver det da naturligt at antage, at Propylenglycol-, Allyloxyd- og Allenforbindelserne opstaa, men med Hensyn til de to sidste synes Hofmann og Sand i deres sidste Afhandling at ville antage, at deres Molekule er et Multiplum af den simple

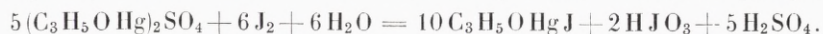
¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **33**, 1340, 1353, 1358, 2698.

²⁾ ibid. 1641.

Formel, uden at de dog anføre nogen Støtte for denne Antagelse. I deres tidligere Afhandlinger beskrev de derimod Forbindelserne som Allylalkohol- og Allenforbindelser $C_3H_4OH.HgX$ og C_3H_3HgX , altsaa som Stoffer, der indeholde én, resp. to Dobbeltbindinger, og heri ligger Hovedforskellen paa Hofmann og Sand's og min Opfattelse af disse Forbindelser.

Angaaende deres Dannelse har jeg i den citerede Afhandling fremsat den Anskuelse, at denne skyldes en Addition af delvis hydrolyseret Kvægsølvsalt $HO.HgX$ til de umættede Forbindelser, fordi det forekom og forekommer mig naturligst at antage, at den Hydrolyse, der paa et eller andet Sted af Forbindelsernes Dannelsesproces i hvert Fald maa finde Sted, sker allerede med selve Opløsningen af det reagerende Merkuridsalt. Vist er det i hvert Fald, at Forbindelsernes Dannelse ikke kræver Tilstedeværelsen af nogen Syrerest, idet, som jeg har vist, selve Kvægsølvteillet ved Rystning med Allylalkohol og Vand gaar i Opløsning under Dannelse af Allyloxydmerkuridbasen. Imidlertid bliver det et Spørgsmaal af underordnet Betydning, om man vil slutte sig til den ene eller den anden af disse Anskuelser, da begge kunne føre til Dannelsen af de Stoffer, der virkelig opstaa.

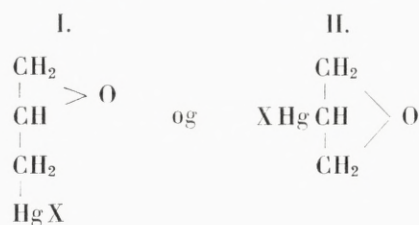
Hvad derimod Hofmann og Sand's Hævdelse af, at Forbindelsen C_3H_5OHgX indeholder en Dobbeltbinding, angaar, da kan jeg ikke undlade at fremhæve det uholdbare i denne Paastand. Thi naar de nævnte Forskere støtte den derpaa, at Forbindelsen iltes af manganoversurt Kali, da drage de naturligvis en altfor vidtrækkende Slutning af denne Reaktion; og naar de dernæst, formodentlig som Støtte for den samme Antagelse, angive, at Forbindelsen affarver svage Opløsninger af Jod og Jodkalium, da turde Opfattelsen af den derved stedfindende Reaktion bero paa en Misforstaaelse. Jeg har i min citerede Afhandling (Side 1653) meddelt, at Allyloxydmerkuridbromid ikke affarver Bromvand, eller i hvert Fald kun yderst langsomt paavirkes deraf, medens Allylmerkuridbromid $CH_2:CH.CH_2HgBr$, dannet af Allylmerkuridjodid, øjeblikkelig sønderdeles fuldstændig af Bromvand. Ligeledes har jeg sammesteds meddelt, at en Opløsning af Allyloxydmerkuridsulfat affarver Bromvand, men at Processen her er den, at der udskilles Allyloxydmerkuridbromid, medens Filtratet fra dette indeholder Bromundersyring (eller Bromsyre), saa at det af en Jodkaliumopløsning udskiller frit Jod. Nu har jeg i Anledning af Hofmann og Sand's Angivelse prøvet at lade en frisk tilberedt Opløsning af Jod i Alkohol indvirke paa en vandig Opløsning af Allyloxydmerkuridsulfat. Det viste sig, at Jodet affarvedes, og der udskiltes et hvidt, fyldigt Bundfald. Dette filtreredes fra, og til Filtratet, som var farveløst, blev der sat Jodkalium. Herved udskiltes frit Jod. Det først udskilte Bundfald har da været Allyloxydmerkuridjodid, der er dannet sammen med Jodsyre efter Reaktionsligningen



At Omsætningen med Brom og med Jod sker paa den her beskrevne Maade, hidrører naturligvis fra, at Allyloxydmerkuridbromid og Allyloxydmerkuridjodid ere uopløselige.

At Jodsyren ved det ovenfor beskrevne Forsøg med Allyloxydmerkuridsulfat forbliver i Opløsning, skønt der anvendtes Overskud af Kvægsølvforbindelsen, hidrører fra, at det jodsure Salt af denne er opløseligt; en Opløsning af Allyloxydmerkuridsulfat giver derfor heller ikke Bundfald med jodsur Kali.

Idet det saaledes maa anses for givet, at Allyloxydmerkuridforbindelserne ikke indeholde nogen Dobbeltbinding, kunne de, hvis deres empiriske Formel er C_3H_5OHgX (og ikke et Multiplum heraf, hvorfor intet experimentelt er fremført af Hofmann og Sand), ikke opfattes som Allylalkoholsstitutionsprodukter. Det eneste naturlige er at betragte deres Forhold til Propylenglycolforbindelserne $C_3H_5(OH)_2HgX$ som analogt med Æthylætherforbindelsernes Forhold til Æthanolforbindelserne, d. v. s. som Anhydrider af Prøpylenglycolforbindelserne, afledede af disse ved Fraspaltning af Vand fra Hydroxylgrupperne. Idet Propylenglycolforbindelserne enten kunne have Kvægsølvatomet ved et endestillet Kulstofatom eller ved det midterste, kommer man for Allyloxydforbindelserne til Formlerne



Imellem disse Formler er det altsaa, at der skal vælges, og jeg har i min ovenfor citerede Afhandling ment at maatte afgøre Valget til Fordel for Formel II, idet Formel I indeholder et usymmetrisk Kulstofatom, medens et Spaltningsforsøg med Højrevinsyre ikke førte til Dannelsen af optisk virksomme Produkter. Hvor stor eller hvor ringe Værdi man end vil tillægge et saadant Spaltningsforsøg, saa staar det dog endnu som det eneste experimentelle Holdepunkt for en Diskussion af Stillingsspørgsmaalet for Kvægsølvatomets Vedkommende, og jeg mener derfor, at det er rettest at opfatte Allyloxydforbindelserne som Substitutionsprodukter af det symmetriske Propylenoxyd, indtil experimentelle Kendsgerninger gøre denne Opfattelse uholdbar. Iøvrigt har Hofmann og Sand stillet en Undersøgelse af Konstitutionsspørgsmaalet i Udsigt. Jeg har derfor hidtil afholdt mig fra at tage mig nærmere af denne Side af Sagen; hvor jeg i det følgende har haft med Kvægsølvforbindelser at gøre, hvis Dannelse er analog med Allylalkoholens, ere disses Formler antagne i saa nær Analogi som muligt med de her foretrukne. Om det foreløbig vil blive muligt at komme til at udtale sig bestemt om Stillingsspørgsmaalet, er maaske tvivlsomt, da Kvægsølvatomet og Hydroxylgruppen ved alle Reaktionen synes at fraspaltes samtidig.

De i det følgende beskrevne Undersøgelser ere en Fortsættelse af de Studier over organiske Merkuridforbindelser, hvoraf den første Del findes meddelt i min Afhandling i

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 33, Side 1641. Offentliggørelsen af denne Afhandling, saavel som af en lidt senere Meddelelse om Indvirkningen af Allylalkohol paa Kaliumplatoklorid (samme Sted, Side 2196), fremkaldtes af Hofmann og Sand's Arbejder paa samme Omraade, som forhindrede mig i at udgive den første Del af mit Arbejde og den her foreliggende Undersøgelse samlet.

Medens de tidligere Undersøgelser over Indvirkningen af Merkuridsalte paa Stoffer med Æthylenbinding kun har omfattet nogle Olefiner og en enkelt Alkohol, nemlig Allylalkohol, omfatter denne Undersøgelse en Række umættede Syrer, nemlig Akrylsyre, Krotonsyre, Kanelisyre, Maleinsyre, Fumarsyre, Itaconsyre, Citraconsyre og Mesaconsyre, af hvilke dog kun Akrylsyre, Krotonsyre, Maleinsyre, Itaconsyre og Citraconsyre viste Evnen til med Merkuridsalte at danne Forbindelser, hvori Kvægsølv er bundet til Kulstof. Endvidere har jeg undersøgt Indvirkningen af Merkuridsalte paa malonsurt Æthyl og paa fri Malonsyre, som begge reagerede under Dannelse af Forbindelser med kulstofbundet Kvægsølv, medens Æthylmalonsyre og æthylmalonsurt Æthyl gave negative Resultater. Endelig omfatter Undersøgelsen ogsaa nogle Merkuridforbindelser af Acetone, Aceteddikeæther og Acetylacetone; for det sidste Stofs Vedkommende lykkedes det dog ikke at komme til noget Resultat med Hensyn til Forbindelsernes Formel.

Som Kvægsølvsalt har jeg ved Undersøgelsen fortrinsvis anvendt Merkuridsulfat, og dette er sket af rent praktiske Grunde. Valget maatte saa vidt muligt falde paa et Kvægsølvsalt af en uorganisk Syre, fordi Tilstedeværelsen af en organisk Syre ved Siden af det organiske Stof, hvis Merkuridforbindelse Undersøgelsen gik ud paa, altid maatte fremkalde en vis Usikkerhed ved Analysernes Udtydning, idet det ofte kan blive ret vanskeligt at afgøre, hvor stor en Del af det ved Forbrændingen fundne Kulstof der da skyldes enhver af de to tilstedeværende organiske Forbindelser; at Valget da netop faldt paa Merkuridsulfat skyldes ogsaa praktiske Hensyn, idet Merkuridklorid reagerer langt vanskeligere end Merkuridsulfat og Merkuridnitrat, og idet Merkuridnitrat saa let virker iltende paa organiske Stoffer og ogsaa vilde hindre Anvendelsen af Alkohol som Fældningsmiddel og ofte ogsaa ved Udvaskninger.

Merkuridsulfatet er, naar andet ikke angives, benyttet som en Opløsning af 10 Gram Kvægsølvteille i 40 Ccm. Vand og 10 Ccm. koncentreret Svovlsyre. Denne Opløsning, hvoraf den anførte Mængde fylder omtrent 50 Ccm., kaldes i det følgende ofte for Kortheds Skyld «Merkuridsulfatopløsningen».

Ved nogle Reaktionen har jeg dog ogsaa benyttet Merkuridacetat som Kvægsølvsalt.

Endelig skal jeg med Hensyn til Forbindelsernes kvantitative Undersøgelse gøre et Par Bemærkninger:

Kvægsølvet lod sig i alle Tilfælde bestemme som Kvægsølvulfid ved Fældning af en saltsur Opløsning med Svovlbrinte.

Forbrændingen udførtes i Htstrøm, idet Rørets Fyldning var Kobberilte samt et kort Lag Blykromat til Optagelse af Svovlsyre og Klor. Kvægsølvet søgte jeg ved Forbrændingerne at holde tilbage ved en Sølvrolle; dog ere Brintbestemmelserne ikke helt sikre, idet der trods alt gaar lidt Kvægsølv over i Siderøret paa Klorkalciumrøret. Stundom ere de dog lidt for lave, naar jeg af Frygt for den nys nævnte Ulempe har haft Forbrændingsrørets forreste Ende for svagt opvarmet. Dog ere Brintbestemmelserne i det hele og store taalelig gode, men have for Resten kun ringe Betydning, da Mængden af Brint i disse kvægsølvholdige Forbindelser naturligvis er meget ringe. Paa Kulstofbestemmelsernes Paalidelighed faar Tilstedeværelsen af Kvægsølv ingen Indflydelse.

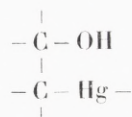
Foruden de almindelige analytiske Metoder har jeg anvendt en Titring, der vistnok kan faa Betydning ogsaa ved Undersøgelsen af andre Kvægsølvforbindelser af organiske Stoffer, end de her foreliggende. Den beror paa, at mange saadanne Forbindelser ved Behandling med Overskud af en Jodkaliumopløsning spaltes, idet der dannes Jodkvægsølv, som opløses i Jodkaliumet. Da der ikke træder Kalium ind i Stedet for det fraspaltede Kvægsølv, men derimod dannes Kaliumhydroxyd, er det indlysende, at der opstaar en Alkalitet, som lader sig bestemme ved Titring med en Syre. For hvert Æquivalent Kvægsølv, der fraspaltes fra Kulstof, dannes saaledes ét Æquivalent Alkali. Exempler paa Methodens Anvendelse findes omtalte under de fleste af de her undersøgte Stoffer; stundom viser det sig, at Spaltningen er fuldstændig og foregaar momentant, medens den ved andre Stoffer forløber langsomt og da ofte ikke naar at blive fuldstændig. Titreringerne give derfor ikke blot i nogle Tilfælde en virkelig kvantitativ Bestemmelse, der kan benyttes ved Siden af andre som Støtte for de af disse udledede Formler, men de kunne ogsaa tjene til at blive et Udtryk for de paagældende Forbindelsers Bestandighed overfor et Stof, der paa Grund af sin Affinitet til Kvægsølvet har Tilbøjelighed til at fraspalte dette. Som Syre har jeg ved Titreringen benyttet en omtrent $\frac{1}{20}$ -normal Svovlsyre, som Indikator Fenolftalein.

II. Oversigt over Undersøgelsens Hovedresultater.

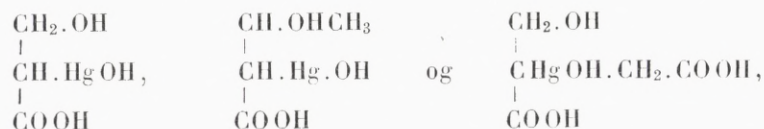
I det foregaaende har jeg søgt at vise det foreliggende Arbejdes Tilknytning til tidligere Undersøgelser paa samme Omraade. Inden jeg gaar over til Beskrivelsen af Forsøgene, skal jeg kort sammenstille Hovedresultaterne af Arbejdet, hvorved formentlig Løsningen af den experimentelle Del og Forstaaelsen af Hensigten med de der meddelte Forsøg vil lettes; med Hensyn til alle Enkeltheder maa jeg derimod henvise til det følgende Afsnit.

De undersøgte Stoffer falde i to Grupper, nemlig: saadanne, som ere dannede ved en Additionsproces af Forbindelser med Æthylenbinding, og saadanne, som ere afledede af Stoffer med letbevægelige Brintatomer ved Substitution af disse med Kvægsølv.

Til de første høre de af Akrylsyre, Krotonsyre, Itaconsyre, Maleinsyre og Citraconsyre dannede Kvægsølvforbindelser. De maa alle tænkes dannede ved Addition af HO og HgX (X er en Syrerest) til de to med Æthylenbinding forbundne Kulstofatomer, idet den ene af de to Bindinger samtidig er ophævet, saa at Forbindelserne komme til at indeholde Gruppen

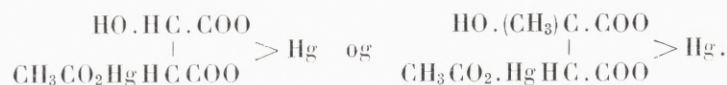


Af Akrylsyre, Krotonsyre og Itaconsyre, der, som det let ses, ere ganske analogt byggede, har jeg saaledes fremstillet Forbindelser, der afledes af Baserne



idet de ere «indre Salte», Sulfater eller, for Itaconsyrens Vedkommende, samtidig dette og et Merkuridsalt heraf.

Ganske analoge Forbindelser er det lykkedes mig at fremstille af Maleinsyre og Citraconsyre, idet disse Syrer med Merkuridacetat danne Kvægsølvforbindelser af Sammensætningen



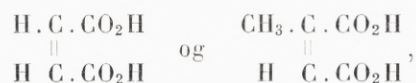
Om alle disse Forbindelser gælder det, at Kvægsølv i dem lettere lader sig fraspalte, end i tilsvarende Forbindelser af Æthylenkulbrinter og Allylalkohol. Dette viser sig tydeligt i Forholdet overfor Svovlbrinte og Svovlammonium, hvormed disse danne ret bestandige Sulfider eller Sulfhydrater, medens hine øjeblikkelig spaltes deraf under Udskillelse af Svovlkvægsølv. Den samme Forskel i Bestandigheden genfindes i Forholdet overfor Jodkalium. Heraf angribes Allyloxydmerkuridforbindelserne næsten ikke; selv ved Kogning af Allyloxydmerkuridsulfat med stort Overskud af en stærk Jodkaliumopløsning opnaaede jeg ikke en Alkalitet af nævneværdig kvantitativ Værdi, medens de umættede Syrers Merkuridforbindelser mere eller mindre fuldstændig sonderdeles ved denne Behandling. Ja selv Æthanolmerkuridforbindelserne, der ellers kunne være ret ubestandige, spaltes kun i ringe Grad af Jodkalium, saalænge Væsken holdes alkalisk.

Den ringere Stabilitet, som de umættede Syrers Merkuridforbindelser udvise, finder sin naturlige Forklaring i Tilstedeværelsen af Karboxylgrupper; thi med disse forøges den elektronegative Karakter af det med Kvægsølv forbundne organiske Radikal og dermed ogsaa dettes og Kvægsølvatomets Evne til at reagere ved almindelige Dobbeltdekompositioner. Forholdet er her et lignende som mellem Brombenzol og Bromæthyl, af hvilke det første som bekendt ikke reagerer med Sølvnitrat, medens det sidste paa Grund af Bromets og Æthylgruppens forskellige Karakter omsætter sig dermed.

Hvis den Antagelse er rigtig, at den ringere Bestandighed skyldes Tilstedeværelsen af Karboxylgrupper, da maa det ventes, at der kan mærkes en Forskel paa Stabiliteten af Merkuridforbindelserne af énbasiske Syrer og af tobasiske Syrer eller paa den Lethed, hvormed de dannes. I begge Henseender finder Antagelsen Støtte i Forsøgsresultaterne. Thi medens Akrylsyrens, Krotonsyrens og Itaconsyrens Merkuridforbindelser kun delvis sonderdeles af Jodkalium, spaltes Maleinsyrens Merkuridforbindelse fuldstændig saavel ved kortere Tids Opvarmning med Jodkaliumopløsning som ved længere Tids Henstand dermed ved almindelig Temperatur. Ogsaa i Dannelsesligneligheden har jeg kunnet paavise en lignende Forskel, idet akrylsurt og krotonsur Kvægsølvforilte ved Opvarmning med Vand spaltes til metallisk Kvægsølv og Merkuridforbindelser af Akrylsyre og Krotonsyre, medens Maleinsyrens Merkursalt ikke sonderdeles ved Kogning med Vand.

Naar nu Karboxylgruppernes blotte Tilstedeværelse kan udøve en saadan Indflydelse, da er det en Selvfølge, at ogsaa deres Stilling i Molekulet maa kunne faa Betydning.

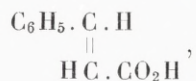
I denne Henseende vise Æthyldikarbonsyrerne et interessant Forhold, idet det vil blive vist, at medens Maleinsyre og Citraconsyre, som begge indeholde Karboxylgrupperne i cis-Stilling efter Formlerne



begge reagere under Addition af HO og HgX og Ophævelse af Dobbeltbindingen, danne de

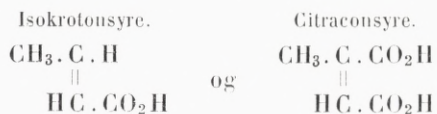
tilsvarende trans-Former, nemlig Fumarsyre og Mesaconsyre ikke Kvægsølvforbindelser med Kvægsølvet bundet til Kulstof, men give derimod i en endog meget stærkt svovlsur Væske med Merkuridsulfat yderst tungtopløselige, normale Merkuridsalte. Med Overskud af Fumarsyre udfældes Kvægsølvet næsten kvantitativt. Den Forskel, der her ytrer sig, stemmer fuldstændig overens med, at Tilstedeværelsen af Karboxylgrupper maa antages at gøre Forbindelserne mindre bestandige; men desuden viser den, at — med en noget haandgribelig Udtryksmaade — den ene Side af Molekulet skal være fri for Karboxylgrupper, for at Æthylenbindingen skal ophæves under Addition af HO og HgX.

Er denne Slutning rigtig, da maa ogsaa to andre elektronegative Grupper, end just to Karboxylgrupper, kunne fremkalde den samme Virkning, naar de staa i trans-Stilling til hinanden. Ogsaa paa dette Punkt stemmer Theori og Erfaring, idet den almindelige Kanel-syre, hvis Konstitution jo af de fleste antages at være



ikke var i Stand til at danne nogen Kvægsølvforbindelse trods stærkt varierede Forsøgsbetingelser.

Det skal fremhæves, at det, der har Betydning, er, om to elektronegative Grupper ere cis- eller trans-stillede, ikke derimod om Molekulet ganske i Almindelighed er maleinoidt eller fumaroidt. Det maa altsaa ventes, at Isokrotonsyre, hvis den, som det jo almindelig antages, er fumaroid, maa reagere paa samme Maade som den krystalliserede Krotonsyre, der da skal være den maleinoide Form. Jeg har desværre ikke haft Lejlighed til at give mine Antagelser den interessante Bekræftelse, som jeg haaber at kunne hente fra eventuelle Forsøg med Isokrotonsyre; men de ere paa den anden Side egentlig ganske overflødige, idet en Sammenligning mellem Formlerne for Isokrotonsyre og Citraconsyre



viser, at de to Syrer ere ganske analogt byggede.

Additionen af HO og HgX i den her omtalte Gruppe Kvægsølvforbindelser maa naturligvis antages at ske paa Bekostning af Æthylenbindingen, saa at de to Grupper blive bundne hver til sit Kulstofatom; men alligevel synes de i det færdigdannede Molekule saa at sige at staa i Rapport til hinanden, idet de ved Sønderdelingen fraspaltes samtidig under Gendannelse af den umættede Forbindelse, man er gaaet ud fra. Dette Forhold, der er kendt fra Æthylenkulbrinternes og Allylalkoholens Kvægsølvforbindelser, og som lægger saa store Hindringer i Vejen for en afgørende Undersøgelse af Konstitutionen, har jeg i det

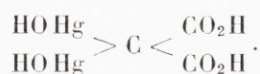
følgende særlig paavist under Akrylsyre og Maleinsyre. Jeg skal her kun gøre opmærksom paa, at Maleinsyrens Kvægsølvforbindelse ved Sønderdeling f. Ex. med Jodkalium gendanner Maleinsyren, hvilket ganske stemmer overens med det Resultat, en Figurbetragtning fører til.

Endelig skal jeg nævne, at det Forhold, at af Forbindelserne $X.CH:CH.Y$ (X og Y ere to ens eller forskellige elektronegative Radikaler) kun cis-Formerne reagere med Merkuridsalte, maaske kan forklares ved, at de to elektronegative Grupper i disse frastøde hinanden og saaledes lette Opløsningen af Æthylenbindingen, medens noget saadant ikke gør sig gældende ved trans-Formerne, saa at de elektronegative Grupper, som just ere bundne til de to Kulstofatomer, hvortil Additionen skal finde Sted, her kunne udøve deres hæmmende Virkning med fuld Kraft. Jeg skal dog ikke anføre denne saa ofte anvendte Forklaring uden samtidig at fremhæve, at Fumarsyre og Maleinsyre dog ved en Reaktion, der i sit Væsen synes mig at svare til Additionen af HO og HgX , opføre sig ganske ens, idet nemlig begge Æthylæthere med Natriumæthylat give alkylerede Oxyravsyræthere.

Medens de i det foregaaende omtalte Forbindelser ere dannede af umættede Syrer ved Additionsprocesser, synes de af Malonsyrætheren og Malonsyren fremstillede Forbindelser at være dannede ved Substitutionsprocesser eller rettere sagt ved almindelige Dobbeltdekompositioner.

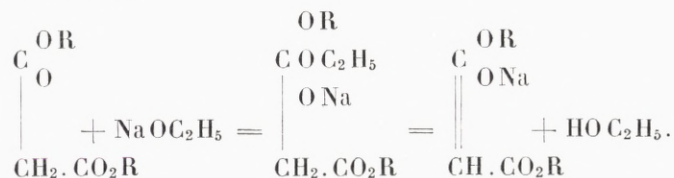
Den store Bevægelighed hos Malonsyrætherens Methylenbrintatomer er kendt fra talrige Reaktionen; men just af denne Bevægelighed, som muliggør den Dobbeltdekomposition, hvorved Acetatet af Dikvægsølvmalonsyrætheren $(CH_3CO_2)_2Hg_2C(CO_2C_2H_5)_2$ dannes, maa det ventes, at denne sidste Forbindelse er mindre bestandig, end de i det foregaaende omtalte Stoffer. Og Forsøgene bekræfte dette. Thi ikke blot spaltes Malonsyrætherens Kvægsølvforbindelse fuldstændig og momentant af Jodkalium; men ogsaa ved Indvirkning af Klornatriumopløsning, der hverken i Kulden eller i Varmen mægter at sønderdele Stofferne af den foregaaende Gruppe, sønderdeles Malonsyrætherens Kvægsølvforbindelse under Frigørelse af Alkali.

De samme Forhold genfindes hos den fri Malonsyres Kvægsølvforbindelser. Disses lette Dannelse viser, at vi hos den fri Malonsyre har en lignende Bevægelighed hos Brintatomerne, som hos Malonsyrætheren. En af de fremstillede Forbindelser er da ogsaa ganske analog med Malonsyrætherens, idet den er det indre Salt af et Molekule med Formlen

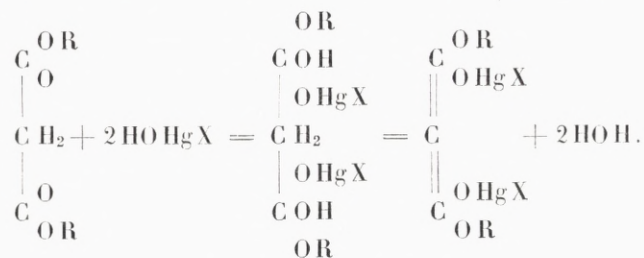


De andre ere Forbindelser heraf med en Monokvægsølvmalonsyre, $\text{HgC}(\text{CO}_2\text{H})_2$, der ikke er isoleret for sig.

Det simpleste og overskueligste er at opfatte disse Forbindelsers Dannelsesprocesser som Dobbeltdekompositioner, ved hvilke Metylenbrintatomerne reagere som basiske Brintatomer; man kommer da til de nylig anførte Formler. En hel anden Konstitution maa man derimod give dem, hvis man vil slutte sig til Nef's¹⁾ Forklaring af Malonsyrens Reaktionen. Især paa Grund af, at Malonsyreætheren ikke som Aceteddikeætheren opløses i Natronlud, at den i fuldstændig alkoholfri Tilstand ikke reagerer med Natrium, og at den ikke er Elektrolyt, mener Nef, trods Indsigelser fra forskellige Sider, at man maa opfatte Natriummalonsyreætherens Dannelse som en Addition af Natriumæthylat og paafølgende Fraspaltning af Alkohol efter Skemaet



Paa analog Maade skulde Dinatriumforbindelsen dannes, og Natriumforbindelserne faa altsaa efter Nef en anden Bygning, end selve Malonsyreætheren. Vilde man tænke sig Dikvægsølvmalonsyreætherens Salte dannede paa analog Maade ved Addition af XHgOH (svarende til NaOC_2H_5) og paafølgende Fraspaltning af Vand, da kom man til Reaktionsligningen

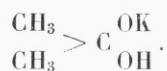


Paa lignende Maade skulde da ogsaa den fri Malonsyres Kvægsølvforbindelser tænkes dannede. Man vilde altsaa paa denne Maade komme til Forbindelser med Æthylenbindinger, og det fortjener derfor i denne Sammenhæng at fremhæves, at, som anført, Malonsyrens Kvægsølvforbindelser iltes meget let i alkalisk Opløsning af manganoversurt Kali, medens en alkalisk Opløsning af selve Malonsyren ikke angribes deraf. Det ses endvidere, at Formler i Overensstemmelse med Nef's lade Kvægsølvét være bundet ikke til Kulstof, men til Ilt, hvorved Malonsyrens og Malonsyreætherens Kvægsølvforbindelsers ringere Bestandig-

¹⁾ Liebigs Annaler **266**, 52; **270**, 334.

Indvirkning af Merkuridklorid paa Natriumaceteddikeæther dannede Forbindelse af 1 Kvægsølvatom og to Aceteddikeæthermolekuler opfattes som Kvægsølvsaltet af den enoliserede Aceteddikeæther, altsaa $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Hg}$. I sammensætning er den analog med Kobberaceteddikeætheren.

Om nogen Substitutionsproces er der næppe Tale ved Dannelsen af Kvægsølvforbindelserne af Acetone og den tilsvarende Kvægsølvforbindelse af Aceteddikeæther; en Additionsproces under Dannelse af Forbindelser svarende til den ovenfor anførte af Denigés opstillede Formeltype synes fuldt ud at forklare saavel disse Forbindelsers Dannelse, som den af Kutscherow paaviste Dannelse af Forbindelsen $2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 3HgO ved Indvirkning af Kvægsølvteille paa Acetone. Den af Vaubel¹⁾ fremstillede Forbindelse $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, KOH vil da kunne opfattes som



Iøvrigt viser jo Acetone en udpræget Evne til at forene sig med forskellige Salte til Forbindelser af højst forskellig Bestandighed.

Det fortjener at fremhæves, at Evnen til at gaa i Forbindelse med Kulstof er en ganske speciel Merkuridfunktion, ikke en Egenskab ved Kvægsølvet ganske i Almindelighed. Særlig tydelig viser dette sig ved Indvirkningen af Allylalkohol paa Merkuronitrat, der heraf, som jeg har fundet, øjeblikkelig spaltes til Kvægsølv og en organisk Merkuridforbindelse, nemlig Allyloxydmerkuridnitrat. Paa samme Maade spaltes baade Merкуроakrylat og Merкуроkrotonat, som vist i den experimentelle Del, til metallisk Kvægsølv og Merkuridforbindelser af Akrylsyre og Krotonsyre. Merкуроforbindelser af Kulstof synes derimod ikke at existere; Buckton²⁾ har nemlig vist, at man ved Indvirkning af Merкуроklorid paa Zinkæthyl faar dannet Klorzink og ikke Merкуроæthyl, men derimod Merkuridæthyl og metallisk Kvægsølv. Paa ganske tilsvarende Maade reagere jo iøvrigt Tinforklor og Klorbly med Zinkæthyl, idet der hermed som bekendt dannes Tintetraæthyl og Blytetraæthyl under samtidig Udskillelse af Metal.

I Sammenhæng hermed er det ogsaa af Interesse at erindre, at Kvægsølvs ejendommelige Evne til at erstatte Brinten i Ammoniak ligeledes er en speciel Merkuridfunktion, og at Merкуроsaltenes Reaktion med Ammoniak meget ligner deres Omsætning med Allylalkohol.

¹⁾ Journal für praktische Chemie N. F. **43**, 599.

²⁾ Liebigs Annalen **109**, 218.

III. Experimentel Del.

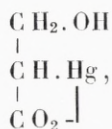
I. Akrylsyre.

I en Afhandling i Journal für practische Chemie N. F. 61 har jeg Side 223 fremsat følgende Angivelse:

«Mercuriakrylat habe ich aus gefälltem Quecksilberoxyd und ca. 4-procent. Akrylsäure durch Fällung mit Alkohol dargestellt. Es ist ein weisses Pulver und enthält 69,04 % Hg, während HgO, Hg(C₂H₃O₂)₂ 71,7 % Hg erfordert».

Paa den Tid, da jeg udførte det paagældende Arbejde over Akrylsyre, hvori den anførte Bemærkning findes, kendtes Allylalkoholens Kvægsølvforbindelser ikke, og det var derfor naturligt, at jeg opfattede den paagældende Forbindelse som et anhydrobasisk Merkuridakrylat. Jeg har nu undersøgt Forbindelsen saavel kvantitativt som kvalitativt og er derved kommen til det interessante Resultat, at der foreligger en til Propylenglycolforbindelserne svarende Kvægsølvforbindelse af Akrylsyre, hvorfor Præparatets Fremstilling skal beskrives nærmere end i sin Tid gjort:

2,15 Gram frisk fædet Kvægsølvteille overhældtes med en Opløsning af 2 Gram ren, vandfri Akrylsyre i 50 Ccm. Vand. Efter nogen Tids Henstand i Kulden under Omrøring opvarmedes Blandingen paa Traadnet, og ved kort Tids Kogning gik det meste af Kvægsølvteillet i Opløsning; Opløsningen filtreredes varm, og det viste sig da, at Filtratet blev ganske svagt uklart ved Afkøling, men atter klart ved Opvarmning. Den kolde Opløsning fældedes ved Tilsætning af 2 Rumfang absolut Alkohol. Der udskiltes derved et hvidt Bundfald, som frafiltreredes og vaskedes godt med 96 %-holdig Alkohol og derpaa med Æther. Udbyttet af luftørt Præparat var ca. 2 Gram. Efter Tørring over Klorkalcium til konstant Vægt foretoges Kvægsølvbestemmelsen i Præparatet. Jeg har nu ogsaa gjort en Forbrænding deraf. Den nedenfor anførte Analyse viser, at Forbindelsen er et indre Salt af en Kvægsølvakrylsyre og altsaa har Konstitutionen



idet dog Spørgsmaalet, om Hg og OH ere i henholdsvis α - og β -Stilling eller omvendt, ikke er bestemt.

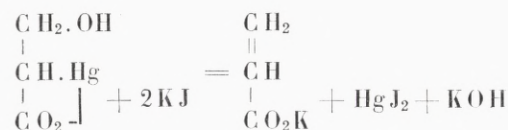
Analysen gav følgende Resultater:

0,7192 Gram Substans gav 0,5760 Gram HgS, det er 69,04 % Hg,
 0,3274 Gram Substans gav 0,1481 Gram CO₂ og 0,0618 Gram H₂O,
 det er 12,33 % C og 2,09 % H.

C ₃ H ₄ HgO ₃	Beregnet:	Fundet:
C ₃ 36	12,49	12,33
H ₄ 4	1,39	2,09
Hg 200,3	69,48	69,04
O ₃ 48	16,64	
288,3	100,00	

I Vand opløses Forbindelsen kun i ringe Grad, lettere i varmt end i koldt. Derimod opløses den let i Syrer, selv i Eddikesyre og i Akrylsyre; ligeledes opløses den let i Natronlud og Ammoniakvand, samt i Natriumkarbonat- og Ammoniumkarbonatopløsninger. Opløsningen i Ammoniak fældes af Svovlammonium under Udskillelse af Svovkvægsølv, idet Forbindelsen altsaa sønderdeles. Klornatriumopløsning og Klorammoniumopløsning opløse ligeledes meget let Forbindelsen; disse Opløsninger reagere ikke alkalisk og fældes ikke af Ammoniak. Derimod vise Saltopløsninger uden Halogenioner ingen særlig opløsende Evne overfor Forbindelsen.

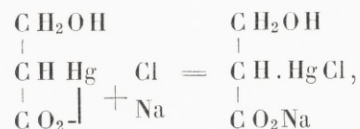
Ogsaa i en Jodkaliumopløsning kan Forbindelsen opløses, men samtidig spaltes den, idet Opløsningen kommer til at reagere alkalisk. Alkalidannelsen fremskyndes ved Opvarmning; Spaltningsprocessen synes dog at være reciprok, idet jeg ikke ved Titration med Syre fandt den til Reaktionsligningen



svarende Mængde Alkali.

0,3004 Gram Substans brugte nemlig efter Sønderdeling med Jodkaliumopløsning i Varmen 17,04 Ccm. 0,05056 normal Svovlsyre, hvilket beregnet paa 12,33 % C. bliver 0,86 Æquivalenter paa 3 Kulstofatomer, medens Reaktionsligningen kræver 1 Æquivalent.

Det bliver efter det her anførte naturligt at antage, at Forbindelsen opløser sig i en Klornatriumopløsning, idet den omsætter sig med Kogsaltet efter Reaktionskemaet



altsaa under Dannelse af en neutral Forbindelse, og at der ved Opløsning i Jodkalium primært finder en lignende Proces Sted, men at den derved dannede Forbindelse af Overskud af Jodkalium for Størstedelen sønderdeles efter Ligningen



At der dannes Akrylsyre ved Sønderdeling med Jodkalium, lader sig let paavise ved Til-sætning af Svovlsyre til Reaktionsproduktet og Opvarmning. Der udvikles da Damp med Akrylsyrens karakteristiske Lugt.

Det er iøvrigt interessant, at ikke blot fri Akrylsyre opløser Kvægsølvteilet. Ogsaa i en Opløsning af neutral akrylsur Kalk opløses dette, og Opløsningen kommer derved til at reagere alkalisk, hvilket stemmer overens med, at der her maa antages at dannes en Forbindelse af Sammensætningen $(\text{CH}_2\text{OHCHHgOH.CO}_2)_2\text{Ca}$, altsaa en Base. Forskellige Forsøg paa at isolere Forbindelsen af dens Blanding med uomdannet Kalciumakrylat vare dog uden Resultat.

Ogsaa med en sur Opløsning af Merkuridsulfat reagerer Akrylsyren meget let; der fremkommer vel intet Bundfald, naar Akrylsyre sættes til Merkuridsulfatopløsningen, men denne giver nu ikke Bundfald med Natronlud og udskiller med Alkohol ikke det gule, anhydrobaseriske Merkuridsulfat, men derimod et hvidt, fnugget Bundfald. For at fremstille og undersøge dette gik jeg frem paa følgende Maade:

Til 50 Ccm. Merkuridsulfatopløsning blev der sat 5 Ccm. af en næsten vandfri Akrylsyre, vundet som lavere Fraktioner ved den af mig angivne Methode til Fremstilling af vandfri Akrylsyre¹⁾ (Ophedning af tør Dibrompropionsyre med Kobberpulver). Efter et Kvarters Henstand fældedes Reaktionsblandingen med 300 Kubikcentimetre absolut Alkohol. Herved udskiltes et hvidt Bundfald, der holdt sig opslemmet i Væsken og gav denne et ganske mælkete Udseende. Bundfaldet lod sig ikke straks frafiltrere, men ved omtrent 20 Minutters kraftig Omrøring med en Spatel blev det kærnet sammen til en klæbrig Klump. Den endnu stærkt mælkede Væske hældtes fra, og Klumpen udrørtes i en Morter med absolut Alkohol og fik derved en mere sandet Konsistens. Samtidig antog det saaledes

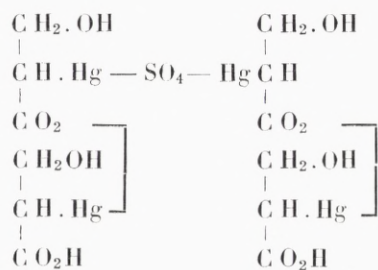
¹⁾ Journal für praktische Chemie N. F. 61, 491.

dannede Pulver en rødlig Farve, der dog atter forsvandt, da Pulveret paany bragtes ned i den syreholdige Moderlud. Det røstes nu atter lang Tid om i denne, og herved samlede Hovedparten af det opslemmede Bundfald sig ogsaa. Efter endt Udkærning fik Bundfaldet Lov til at sætte sig, Væsken dekanteredes fra, og Bundfaldet overhældtes med 50 Ccm. absolut Alkohol og rystedes godt hermed. Derpaa dekanteredes Alkoholen fra gennem et Planfilter, Bundfaldet bragtes paa Filtret med 50 Ccm. absolut Alkohol og vaskedes med lige saa megen Alkohol under stærk, men kortvarig Sugning. Sugtes der for længe, da bliver Bundfaldet klæbrigt, idet det tiltrækker Fugtighed fra Luften. Efter Afsugningen bragtes Bundfaldet straks i en Exsiccator med Klorcalcium og tørredes heri til konstant Vægt. Dette varede 8 Dage, og Udbyttet viste sig da at være 5,3 Gram.

Den fradekanterede Moderlud fældedes med den ved de ovenfor beskrevne Operationer anvendte Alkohol og gav derved yderligere et Bundfald, som efter Vaskning og Tørring som før vejede 3 Gram.

Det samlede Udbytte var altsaa 8,3 Gram; ved at gentage Forsøget med omtrent samme Mængde Akrylsyre kom jeg til samme Resultat, ogsaa med Hensyn til Udbyttets Størrelse.

Den saaledes fremstillede Forbindelse viste sig ved Analyse at være et af den foregaaende Kvægsølvforbindelse afledet Sulfat, dog ikke med ét Molekule Svovlsyre paa 2 Atomer Kvægsølv, men med meget nær 1 Molekule paa 4 Atomer Kvægsølv, hvilket simplest forklares ved Konstitutionsformlen



Analysen af Forbindelserne gav følgende Resultater:

0,4447 Gram Substans gav 0,1926 Gram CO₂ og 0,0749 Gram H₂O, det er 11,81 % C og 1,86 % H.

0,3420 Gram Substans gav 0,1464 Gram CO₂ og 0,0526 Gram H₂O, det er 11,68 % C og 1,48 % H.

0,5847 Gram Substans gav 0,4249 Gram HgS, det er 62,64 % Hg.

0,4062 Gram Substans gav 0,2956 Gram HgS, det er 62,73 % Hg.

0,8064 Gram Substans gav 0,1529 Gram BaSO₄, det er 7,80 % SO₄.

0,8293 Gram Substans gav 0,1590 Gram BaSO₄, det er 7,89 % SO₄.

$C_{12}H_{18}O_{12}Hg_4SO_4$	Beregnet:	Fundet:
C_{12} 144	11,29	11,81 11,68
H_{18} 18	1,41	1,86 1,48
Hg_4 801,2	62,82	62,64 62,73
SO_4 96	7,53	7,80 7,89
O_{12} 216	16,95	
1275	100,00	

I Opløselighedsforhold er Forbindelsen i Overensstemmelse med den svovlsyrefri Kvægsølvforbindelse af Akrylsyre, og ligesom denne sønderdeles den af Svovlammonium under Udskillelse af Svovlkvægsølv og af Jodkalium under Frigørelse af Alkali og Dannelse af Akrylsyre. Ogsaa ved Behandling med Tinforklor eller med Zink og Svovlsyre spaltes Kvægsølvet ud af Molekulet sammen med Hydroxylgruppen, saa at Akrylsyren gendannes. Ved Spaltningen med Zink og Svovlsyre paavistes Akrylsyrens Dannelse ikke blot ved den karakteristiske Lugt, men ogsaa idet Akrylsyren destilleredes af, neutraliseredes med kulsur Kalk og identificeredes ved den af mig beskrevne Reaktion med Merkuronitrat¹⁾.

Overhældes Forbindelsen med Vand, da danner den først en slimet, klæbrig Masse; men ved Kogning med 8—10 Dele Vand under hyppig Omrøring gaar den delvis i Opløsning, medens en Del forbliver uopløst som et hvidt, sandet Bundfald. Dette filtreredes fra, vaskedes med Vand, til Vaskevandet var svovlsyrefrit, og derpaa med absolut Alkohol. Efter Lufttørring udgjorde Bundfaldets Vægt ca. 40 % af Udgangsmaterialets.

Analysen viste, at Bundfaldet ikke indeholdt Svovlsyre. I kvalitative Egenskaber og — efter Tørring — i kvantitativ Sammensætning viste det sig identisk med det indre Salt af Akrylsyrens Kvægsølvforbindelse.

Analysen gav følgende Resultater:

0,4285 Gram Substans tabte ved 96° i Løbet af $\frac{1}{2}$ Døgn 0,0097 Gram i Vægt; Farven var da hvid. I Løbet af det næste hele Døgn var Vægttabet 0,0008 Gram, og Forbindelsen var nu sønderdelt og havde en graasort Farve. Vandtabet ved Tørring regnes derfor til 0,0097 Gram, det er 2,36 % H_2O .

0,3172 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,1424 Gram CO_2 og 0,0484 Gram H_2O , det er 12,24 % C og 1,69 % H, eller, beregnet for vandfrit Stof: 12,52 % C og 1,44 % H.

0,2430 Gram Substans gav ved Opløsning i Saltsyre og Fældning med Svovlbrinte 0,1920 Gram HgS , det er 68,11 % Hg, eller, beregnet for vandfrit Stof: 59,69 % Hg.

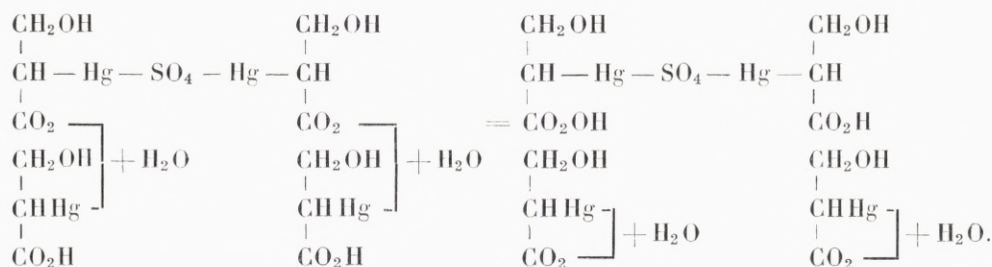
¹⁾ Journal für praktische Chemie N. F. 61, 224.

$C_3H_4HgO_3$		Beregnet:	Fundet:
C_3	36	12,49	12,52
H_4	4	1,39	1,44
Hg	200,3	69,48	69,69
O_3	48	16,64	
	288,3	100,00	

Af Jodkalium spaltedes ogsaa dette Præparat kun ufuldstændig. 0,1645 Gram Substans brugte til Neutralisation af det frigjorte Alkali 14,45 Ccm. 0,05056-normal Svovlsyre, det er, beregnet efter 12,24 % C 0,94 Æquivalenter paa 3 Atomer Kulstof.

I alle kvalitative Egenskaber viste Præparatet sig identisk med det af Akrylsyre direkte vundne Produkt af samme Sammensætning.

Spaltningen med Vand maa derfor antages at foregaa efter Ligningen



I min nylig citerede Afhandling i Journal für praktische Chemie har jeg under Beskrivelsen af Merkuridakrylat omtalt, at dette meget let — allerede ved kort Tids Henstand — spaltes under Udskillelse af metallisk Kvægsølv. Det har nu vist sig, at der ved denne Sønderdeling tillige dannes Akrylsyrens Merkuridforbindelse. Koges Merkuridakrylat med Vand, da udskilles rigelige Mængder Kvægsølv. Den filtrerede Opløsning giver ikke Bundfald med Saltsyre eller med Natron, men fældes derimod af Alkohol under Udskillelse af et hvidt Bundfald, der viste sig identisk med Akrylsyrens Merkuridforbindelse, saa at Spaltningsprocessen ganske simpelt lader sig udtrykke ved Ligningen



Processen bliver altsaa ganske analog med den Maade, hvorpaa Allylalkohol reagerer med Merkurinitrat, idet jeg her har vist¹⁾, at det sker efter Reaktionsskemaet



¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **33**, 1647.

Sluttelig skal det nævnes, at jeg uden Resultat har søgt at fremstille Merkuridforbindelser af Akrylsyrens Æthylæther. Skønt det viste sig, at Akrylsyreætheren reagerer med Merkuridsulfatopløsningen under Dannelse af saadanne Forbindelser, lykkedes det mig dog ikke at isolere disse.

2. Krotonsyre.

Som Akrylsyrens nærmeste homologe var Krotonsyren selvskeven til at undersøges med Hensyn til dens Reaktionsevne overfor Merkuridsalte eller Kvægsølvteilde.

Ley¹⁾ har vist, at naar man til en Opløsning af Krotonsyre (2 Mol.) sætter Kvægsølvteilde (1 Mol.), da opløses dette, og der dannes en Væske, som ikke fældes af Natron, men derimod med Svovlbrinte udskiller Svovlkvægsølv. Nogen Undersøgelse eller blot Fremstilling af den i Opløsningen værende Forbindelse har Ley ikke indladt sig paa; dog fremsætter han den Anskuelse, at det er Dobbeltbindingen, der disponerer et til Kulstof bundet Brintatom til Substitution med Kvægsølv, paa samme Maade som Karbonylgrupper kunne fremkalde en Bevægelighed hos de til Nabokulstofatomerne bundne Brintatomer.

Denne Anskuelse har, som det af de Forsøg, der nu skal meddeles, fremgaar, vist sig fuldstændig fejlagtig. Ved Reaktionen mellem Krotonsyre og Kvægsølvforbindelser finder der ingen Substitution Sted; de Forbindelser, der dannes, ere Additionsprodukter og vise sig analoge med de af Akrylsyren fremstillede Forbindelser.

Desværre er det ikke lykkedes mig at faa fremstillet et fuldstændig rent Præparat indenfor Krotonsyrens Kvægsølvforbindelser. Mangelen paa Rensningsmetoder, som jeg under hele dette Arbejde har maattet opveje ved at skaffe Fremstillingsmaader, der straks gav mig rene Præparater i Hænde, er det her endnu ikke lykkedes mig at overvinde.

Den reneste Forbindelse er jeg kommen til paa følgende Maade: 7 Gram Krotonsyre (krystalliseret) opløstes i 50 Ccm. varmt Vand, hvorpaa der under Opvarmning blev tilsat 7 Gram Kvægsølvteilde. Det meste af dette gik hurtig i Opløsning; Opløsningen blev hældt fra en ringe uopløst Rest og inddampedes derpaa hurtig til ca. 25 Ccm. Efter Afkøling blev der tilsat 200 Ccm. absolut Alkohol, der fremkaldte et hvidt Bundfald. Dette filtreredes fra, vaskedes med Alkohol og Æther og tørredes endelig i Vakuum over Klorcalcium til konstant Vægt. Udbyttet var godt 7 Gram.

Analysen af Præparatet gav følgende Resultat:

0,5164 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,3124 Gram CO₂ og 0,1040 Gram H₂O, det er 16,50 % C og 2,25 % H.

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **33**, 1014.

0,6801 Gram Substans gav 0,5097 Gram HgS, det er 64,60 % Hg.

0,4745 Gram Substans gav 0,3547 Gram HgS, det 64,44 % Hg.

Disse Tal vise, at Forholdet mellem Kulstofatomernes og Kvægsølvatomernes Antal er noget større end 4. Men da Forbindelsen kun indeholder divalent Kvægsølv og Krotonsyre, lader Sammensætningen sig dog udfinde. Præparatet indeholder nemlig mere Kulstof og mindre Kvægsølv, end der svarer til en med Akrylsyrens Kvægsølvforbindelses Formel analog Sammensætning: $\text{CH}_3\text{CHOH}.\text{CHHg}.\text{CO}_2$, og dette skyldes naturligvis den Omstændighed, at Forbindelsen er baade Syre og Base og udskilles af en stærkt krotonsur Væske, saa at en Del af den faas som krotonsur Salt. At Akrylsyrens Kvægsølvforbindelse, fremstillet paa analog Maade, faas i ren Tilstand, kan da hidrøre fra, at et her tilstedeværende Indhold af Akrylsyre kan gaa bort ved Tørringen, medens Krotonsyren ikke kan fjernes paa denne Maade. Af Forskellen mellem den fundne Mængde Kvægsølv og den beregnede (64,60 % — den højeste Bestemmelse er altid at foretrække) kommer man til et Indhold paa c. 2,5 % Krotonsyre. Korrigeres Kulstof og Brint herefter, faas følgende Sammenstilling med de for Formlen $\text{CH}_3\text{CHOH}.\text{CHHg}.\text{CO}_2$ beregnede Procentmængder.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{HgO}_3$		Beregnet:	Korrigeret Analyseresultat:
C ₄	48	15,88	15,50
H ₆	6	1,98	2,12
Hg	200,3	66,26	66,26
O ₃	48	15,88	16,12
	302,3	100,00	100,00

I alle kvalitative Henseender synes Forbindelsen at opføre sig paa samme Maade som den tilsvarende Forbindelse af Akrylsyre, saa at jeg kan nøjes med desangaaende at henvise til, hvad der er sagt om denne.

Til et Præparat af ganske lignende Beskaffenhed kom jeg ved Indvirkning af Krotonsyre paa Merkuridacetat opløst i Vand og Fældning af Blandingen med Alkohol. Analysen af det over Klorkalcium tørrede Præparat gav følgende Resultater:

0,3057 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,1917 Gram CO₂ og 0,0680 Gram H₂O, det er 17,10 % C og 2,47 % H.

0,5854 Gram Substans gav 0,4339 Gram HgS, det er 63,89 % Hg.

Det ses, at Kulstofmængden er højere, Kvægsølv mængden lavere, end svarende til Formlen $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{OH}.\text{CHHg}.\text{CO}_2$. Efter Korrektion paa samme Maade som ved forrige Analyse, denne Gang for ca. 3,5 % Krotonsyre, findes dog Kulstofmængden til 15,75 %, beregnet 15,88.

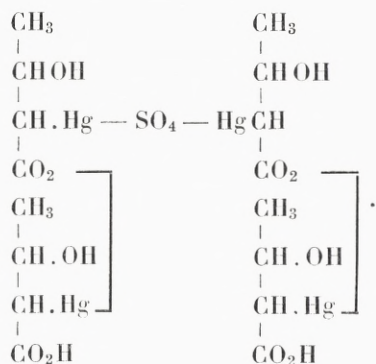
I kvalitativ Henseende stemmer Præparatet fuldstændig overens med det foregaaende.

Endelig har jeg ogsaa ladet Krotonsyre indvirke paa Merkuridsulfat, idet en Oplosning af 6 Gram Krotonsyre i 20 Ccm. varmt Vand blev sat til 50 Ccm. kold Merkuridsulfatopløsning. Blandingen fældedes med 400 Ccm. absolut Alkohol og 400 Ccm. Æther, idet Alkohol alene ikke fremkaldte synderlig stor Bundfældning. Bundfaldet var, ligesom det paa tilsvarende Maade af Akrylsyre fremstillede Præparat, yderst vandsugende og udfældedes ligesom dette som en gummiagtig Masse, der først blev haard og fast ved at arbejdes sammen med absolut Alkohol. Udbyttet var kun 4 Gram.

Efter Tørring over Klorcalcium gav det ved Analysen følgende Resultater: 0,7709 Gram Substans gav ved kort Tids Opvarmning med Saltsyre en uopløst Rest, der bestod af Kvægsølvklorure, og som vejedes efter Frafiltrering paa tørret og vejet Filter. Vægten var 0,0142 Gram Hg_2Cl_2 , det er 1,56 % Kvægsølv som Forilteforbindelse.

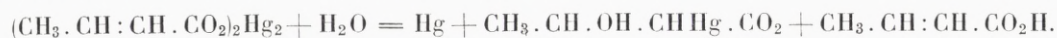
0,4184 Gram Substans varmedes kort Tid med svag Saltsyre og fældedes med Klorbaryum. Filtratet, som altsaa indeholdt det tilstedeværende Kvægsølvteilde, fældedes med Svovlbrinte. Fundet: 0,0703 Gram BaSO_4 , det er 6,91 % SO_4 , og 0,2842 Gram HgS , det er 58,55 % Kvægsølv.

Overensstemmelse med de for en eller anden bestemt Formel beregnede Procentmængder kan der naturligvis ikke faas ved et Præparat, der som det foreliggende indeholder over $1\frac{1}{2}$ Procent Kvægsølv som Forilteforbindelse. Imidlertid viser Analysen trods alt, at Hovedmængden af Stoffet bestaar af en Forbindelse, hvis Sammensætning er analog med den af Akrylsyre og Merkuridsulfat vundne Forbindelses. Karakteristisk for denne er det, at den indeholder 4 Kvægsølvatomer paa 1 SO_4 -Gruppe, overensstemmende med den Side 20 angivne Konstitutionsformel. Af de nylig anførte Bestemmelser findes Forholdet mellem Kvægsølvteilde og Svovlsyre nu at være 4,06, svarende til Konstitutionsformlen



I kvalitativ Henseende svarer den svovlsyreholdige Forbindelse ligesom de to foregaaende til Akrylsyrens Kvægsølvforbindelser.

Ligesom fri Akrylsyre fælder en Opløsning af Merkuronitrat, saaledes faas ogsaa, naar man til en Merkuronitratopløsning sætter en vandig Opløsning af Krotonsyre, et hvidt, krystallinsk, tungtopløseligt Bundfald. Efter Frafiltrering og Udvaskning sønderdeles dette Bundfald ved Opvarmning med Vand, idet der udskilles metallisk Kvægsølv, medens Opløsningen kommer til at indeholde en Merkuridforbindelse. Ved nogen Tids Kogning af Blandingen bliver denne Sønderdeling fuldstændig; den maa antages at foregaa ganske analogt med Merkuroakrylatets Sønderdeling under samme Forhold, altsaa under Dannelse af Krotonsyrens Kvægsølvforbindelse, efter Reaktionskemaet



Krotonsyrens Kvægsølvforbindelse forbliver opløst, fordi der er fri Krotonsyre tilstede, men den fra Kvægsølvet filtrerede Opløsning giver med Alkohol (om fornødent efter Inddampning) et hvidt Bundfald, der er næsten uopløseligt i Vand, opløseligt i Natron og i Saltsyre samt under Sønderdeling og Dannelse af frit Alkali i Jodkalium. Det karakteriserer sig herved som Krotonsyrens Kvægsølvforbindelse.

Der er ikke ved Beskrivelsen af disse Forsøg lagt Skjul paa, at de af Krotonsyren fremstillede Kvægsølvforbindelser ikke ere isolerede som rene Præparater, ej heller paa den Usikkerhed, som paa forskellige Punkter er fremkaldt herved. Imidlertid vise Forsøgsresultaterne, naar de tages sammen med de ved Akrylsyren indvundne Oplysninger og med det, der senere vil blive omtalt under Itaconsyre, at Krotonsyren overfor Kvægsølvteilfebindelsen reagerer ganske analogt med Akrylsyren under Dannelse af Merkuridforbindelser, hvis Kvægsølv er bundet til Kulstof, ikke paa Grund af en Substitution, men formedelst en Addition.

3. Kanelsyre.

Kanelsyrens Konstitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ viser, at Kanelsyren er en Fenylakrylsyre. Det havde derfor Interesse at faa undersøgt, om den overfor Merkuridsalte reagerer paa samme Maade som Akrylsyren. Efter de nedenfor anførte Forsøg synes det ikke at være Tilfældet.

1°. Lidt fædet, tørret Kvægsølvteilfe opvarmedes med Kanelsyre og Vand. Derpaa blev der tilsat Natronlud i stort Overskud. Hvis der var dannet en Kvægsølv-Kanelsyreforbindelse med Kvægsølv bundet til Kulstof, maatte denne efter alle Erfaringer, som haves om saadanne Forbindelser, findes i den alkaliske Opløsning. Opløsningen indeholdt imidlertid, foruden Kanelsyre, kun et tvivlsomt Spor af Kvægsølv, paaviseligt ved Tilsætning af Saltsyre og Tinforklor.

2°. Til 1 Gram fæddet, tørret Kvægsølvteille blev sat 6 Ccm. ca. 8 0/0-holdig Natronlud og 20 Ccm. Vand og derpaa 1/2 Gram Kanelsyre. Blandingen blev kogt og filtreret. Filtratet gav ikke Kvægsølvreaktion med Saltsyre og Tinforklor.

3°. Til 10 Ccm. Merkuridsulfatopløsning blev sat 1/2 Gram Kanelsyre. Blandingen opvarmedes til Kogning. Der tilsattes derpaa 40 Ccm. ca. 8 0/0-holdig Natronlud. Filtratet fra det udskilte Kvægsølvteille indeholdt et Spor af Kvægsølv, paaviseligt med Saltsyre og Tinforklor.

4°. Til 5 Ccm. Merkuridsulfatopløsning blev sat 20 Ccm. ca. 8 0/0-holdig Natronlud. Derpaa tilsattes 1/2 Gram Kanelsyre. Blandingen blev kogt og filtreret. Filtratet indeholdt et Spor af Kvægsølv, paaviseligt med Saltsyre og Tinforklor.

5°. Til en alkalisk Opløsning af Kanelsyre i Natronlud blev sat Merkuridsulfatopløsning. Blandingen blev kogt og filtreret. Filtratet indeholdt et Spor af Kvægsølv, paaviseligt med Saltsyre og Tinforklor.

6°. Som Kontrol udførtes følgende Forsøg: Til 5 Ccm. Merkuridsulfatopløsning tilsattes Overskud af Natron. Blandingen blev kogt og filtreret fra det udskilte Kvægsølvteille. Filtratet indeholdt et Spor af Kvægsølv, paaviseligt med Saltsyre og Tinforklor, skønt der ved dette Forsøg altsaa slet ikke var tilsat Kanelsyre.

Lignende Forsøg med Merkuridacetat gav tilsvarende Resultater.

Herefter synes Kanelsyre ikke at reagere med Merkuridsalte eller Merkuridoxyd.

4. Maleinsyre.

Medens Maleinsyren ikke giver Bundfald med Merkuridsulfatopløsningen hverken ved almindelig Temperatur eller ved Opvarmning, sker dette ved Indvirkning af Maleinsyre paa Merkuridacetat.

3 Gram Merkuridacetat opløstes derfor i 25 Ccm. kogende Vand og filtreredes varmt fra lidt udskilt Kvægsølvteille direkte ned i en varm Opløsning af 2 Gram Maleinsyre i 10 Ccm. Vand. Der udskiltes hurtig et hvidt Bundfald, som under Mikroskopet viste sig at være krystallinsk; det var dog ikke saa storkrystallinsk, at Formerne lod sig karakterisere.

Medens Bundfaldet er opløseligt i Eddikesyre, giver Moderluden mere Bundfald ved Fortynding med Vand; der tilsattes derfor 40 Ccm. Vand, og hele Bundfaldet frafiltreredes derpaa paa Planfilter. Det udvaskedes med Vand, Alkohol og Æther og tørredes i Luften. Udbyttet var kun 1,59 Gram. Det benævnes nedenfor: «Præparat I».

Den kvantitative Analyse af det gav følgende Resultat:

1,1121 Gram Substans afgav ved Henstand over Klørkalcium til konstant Vægt 0,0280 Gram, det er 2,52 0/0 H₂O.

Det saaledes tørrede Stof brugtes til Forbrændingerne og Kvægsølvbestemmelsen.

- 0,3271 Gram Substans gav 0,1480 Gram CO_2 og 0,0388 Gram H_2O , det er 12,34 % C og 1,40 % H, beregnet paa lufttørt Stof: 12,03 % C og 1,64 % H.
- 0,2037 Gram Substans gav 0,0903 Gram CO_2 og 0,0241 Gram H_2O , det er 12,09 % C og 1,31 % H, beregnet paa lufttørt Stof: 11,79 % og 1,56 % H.
- 0,3240 Gram Substans gav 0,2434 Gram HgS , det er 64,76 % Hg, beregnet paa lufttørt Stof: 63,13 % Hg.

Atomforholdet mellem Kulstof og Kvægsølv bliver herefter 3,15 Atomer C paa 1 Atom Hg.

For at vinde Stoffet i noget større Mængde gik jeg dernæst frem paa følgende Maade:

20 Gram Merkuridacetat opløstes i 60 Ccm. kogende Vand, og Opløsningen filtreredes fra noget udskilt Kvægsølvteille. Der tilsattes en Opløsning af 5 Gram Maleinsyre i 40 Ccm. Vand i Kulden. Derved fremkom et lille, gult Bundfald, som delvis opløstes ved Tilsætning af noget Eddikesyre; da en fuldstændig Opløsning syntes at ville kræve en stor Mængde Eddikesyre, filtreredes Resten af det gule Bundfald fra. En Prøve af Filtratet gav ikke Bundfald, hverken ved Kogning og paafølgende Afkøling eller ved Tilsætning af Vand. Der blev derfor tilsat lidt Maleinsyre til en Prøve af Filtratet, og da der nu kom Bundfald ved Opvarmning, sattes der til Hovedportionen en Opløsning af 4 Gram Maleinsyre i 40 Ccm. Vand. Hele Væsken opvarmedes derpaa, og nu opstod der et fyldigt hvidt, mikrokrystallinsk Bundfald, som tiltog i Mængde ved Afkøling af Væsken. Bundfaldet frafiltreredes paa Planfilter og vaskedes først med en Blanding af 20 Draaber 50 %-holdig Eddikesyre og 40 Ccm. Vand. Denne svage Syre gav nemlig ikke Bundfald ved at sættes til Moderluden, medens rent Vand gav et ringe, hvidt Bundfald, hvis Udskillelse under Vaskningen vilde vanskeliggøre Filtreringen. Bundfaldet vaskedes derpaa med Vand, med Alkohol og med Æther og tørredes endelig i Luften. Udbyttet af det lufttørre Præparat var kun 7,5 Gram. Det benævnes nedenfor «Præparat II».

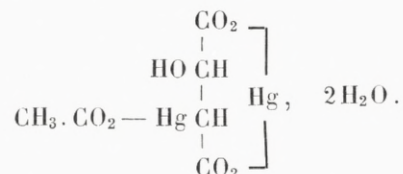
I kvalitativ Henseende var dette Præparat overensstemmende med Præparat I.

Den kvantitative Undersøgelse af det gav følgende Resultater:

0,3504 Gram Substans gav 0,1479 Gram CO_2 og 0,0444 Gram H_2O , det er 11,65 % C og 1,41 % H.

0,4238 Gram Substans behandledes med svag Saltsyre; herved blev en ringe Mængde Kvægsølvklorure uopløst tilbage, idet Stoffet indeholdt lidt Merkuroforbindelse. Kvægsølvkloruret frafiltreredes paa vejjet Filter og bestemtes som saadant. Det vejede 0,0025 Gram, svarende til 0,50 % Hg. Filtratet fæddedes med Svovlbrinte og gav 0,3102 Gram HgS , det er 63,10 % Hg. Den samlede Kvægsølv mængde bliver saaledes 63,60 %.

En Sammenligning af Analyserne af de to Præparater viser, at de maa betragtes som identiske, om end S sammensætningen ikke synes fuldstændig konstant. Antages det, at der i Molekulet er 6 Kulstofatomer paa 2 Kvægsølvatomer, da kan Forbindelsen tænkes dannet af et Molekule Maleinsyre, et Molekule Eddikesyre, to Molekuler Kvægsølvilte samt Vand. En Konstitutionsformel, som lader sig forene med Analysens Resultater, er da

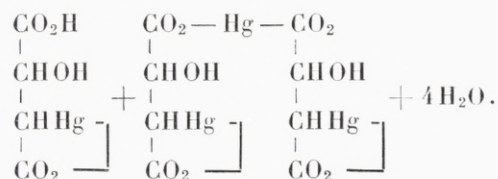


En Sammenstilling af de for denne Formel beregnede Procentmængder af Bestanddelene og de fundne Mængder viser dette.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Hg}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$		Beregnet:	Fundet:	
			Præp. I.	Præp. II.
C_6	72	11,49	12,03	11,65
H_{10}	11,1	1,61	1,64	1,41
Hg_2	400,6	63,92	63,13	63,60
O_9	144	22,98		
	<hr/>	<hr/>		
	627,7	100,00		

Endvidere blev det ovenfor anført, at Præparat I ved Henstand over Klorkalcium afgav 2,52 %. Et Molekule Vand svarer til 2,87 %.

Det er imidlertid klart, at der ogsaa af 3 Molekuler Maleinsyre og 4 Molekuler Kvægsølvilte samt Vand lader sig kombinere en Formel, der indeholder 6 Atomer Kulstof paa 2 Atomer Kvægsølv, og som kan bringes i Overensstemmelse med de fundne Procenttal. En saadan Formel haves f. Ex. i

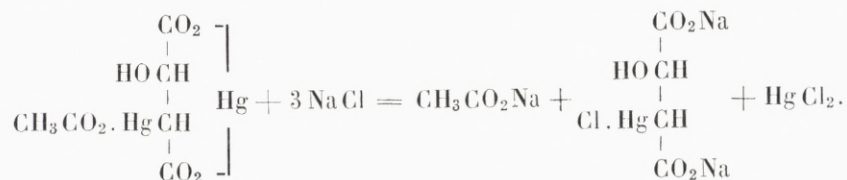


At der kunde være dannet en Forbindelse af en saadan S sammensætning, var meget tænkeligt, og dens Procentindhold af Bestanddelene (C:11,36, H:1,44, Hg 63,22) vilde stemme endnu bedre med de fundne Procentmængder, end de for den ovenfor anførte Acetatformel beregnede Procentmængder gøre. Imidlertid er den første Formel den rigtige, hvilket ses af følgende Forhold.

Ved Kogning med svag Svovlsyre giver Forbindelsen en flygtig Syre. Da denne maaske kunde være opstaaet ved Iltning af Maleinsyre eller ved Reduktion af Svovlsyre, forvissede jeg mig om, at Maleinsyre ingen flygtige, surt reagerende Stoffe afgiver ved Kogning med svag Svovlsyre for sig eller under samtidig Tilstedeværelse af Merkuridsulfat. For at faa yderligere Sikkerhed for Tilstedeværelsen af en flygtig Syre, behandlede jeg en lille Prøve af Stoffet med stærk Fosforsyreopløsning og Zinkspaaner, først i Kulden og derpaa under svag Opvarmning. Kvægsølvet udskiltes derved paa Zinken, og ved paafølgende Kogning indeholdt Dampene en flygtig Syre.

Stoffet giver desuden tydelig og længe vedvarende Lugt af Eddikeæther ved svag Opvarmning med en Blanding af Alkohol og koncentreret Svovlsyre. Direkte Kontrolforsøg med Maleinsyre viste, at denne ingen Reaktion giver, som paa nogen Maade kan forveksles med Eddikeætherreaktionen, hverken naar den varmes med Alkohol-Svovlsyre-blandingen alene, eller naar Prøven gøres under Tilstedeværelse af Kvægsølvteille.

Endelig støttes Acetatformlen af følgende. Forbindelsen opløses, paa en ringe Mængde Mercuroforbindelse nær, let i Opløsninger af Klornatrium eller Bromkalium. Disse Opløsninger give paa Prøvepapiret en yderst svagt sur Reaktion. Gaa vi ud fra Acetatformlen, da vil denne Opløsningsproces bestaa deri, at Halogenatomerne forene sig med de Kvægsølvæquivalenter, som ikke ere bundne til Kulstof, medens en Fraspaltning af Kvægsølv fra Kulstof ikke finder Sted ved Hjælp af Klor- eller Bromioner. Reaktionsligningen vil, med Anvendelse af Klornatrium, altsaa blive

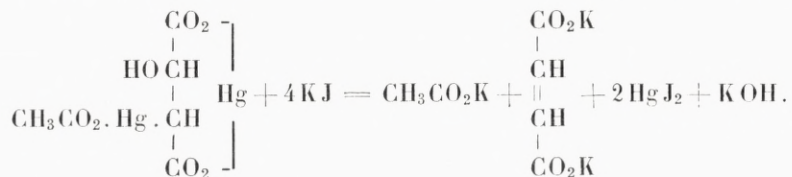


Opløsningen kommer altsaa til at indeholde Kvægsølvklorid, som jo reagerer svagt surt. Gaar man derimod ud fra den anden Formel, vil man faa dannet en Opløsning, som indeholder en fri Syre og altsaa maa vise tydelig sur Reaktion.

Det er i det foregaaende ikke vist, at Forbindelsen indeholder en Del af Kvægsølv bundet til Kulstof. At dette er Tilfældet, fremgaar af dens Forhold overfor Jodkalium. Thi medens Opløsningerne af Forbindelsen i Klornatrium eller Bromkalium have svagt sur Reaktion og beholde denne selv ved Opvarmning, foregaar der ved Indvirkning af Jodkalium en gennemgribende Sønderdeling under Dannelse af frit Alkali. Opløsningen i Jodkalium reagerer vel i første Øjeblik ikke alkalisk, saa at Opløsningsprocessen her maa antages at være analog med den, der er anført ovenfor. Men ved kort Tids Henstand eller hurtigere ved svag Opvarmning indtræder der stærk alkalisk Reaktion. Imidlertid foregaar

Dannelsen af den samlede Alkalimængde meget langsomt, og Forbindelsen viser sig heri ganske analog med de andre Forbindelser, jeg har dannet ved Indvirkning af Merkuridsalte paa Stoffer, som have Æthylenbinding.

Den fuldstændige Spaltning med Jodkalium foregaar efter Reaktionskemaet



Ifølge dette dannes der paa 6 Atomer Kulstof 1 Æquivalent Alkali. Forsøgene bekræftede dette.

0,6915 Gram af Præparat II opløstes i Jodkaliumopløsning og varmedes derpaa. Tilsat Fenolfalein farvedes rødt; der titreredes nu, til Væsken var farveløs, med 0,05056-normal Svovlsyre. Væsken varmedes atter og blev hurtig atter rød, affarvedes atter med Syre og saaledes fremdeles, indtil Vædsken ikke blev rød ved kort Tids Opvarmning til Kogning. Paa denne Maade brugtes i Løbet af en Times Tid ialt 22,8 Ccm. af Svovlsyren til Neutralisation af det frigjorte Alkali. Dette bliver, beregnet paa 11,65 % C, 1,03 Æquivalenter paa 6 Atomer Kulstof.

Foretages Sønderdelingen med Jodkalium ikke under Opvarmning, da gaar den meget langsommere for sig. Dette ses af et Forsøg, som udførtes paa den Maade, at 0,2399 Gram af Præparat II overhældtes med 30 Ccm. Vand ved 80°; der tilsattes derpaa 6 Gram Jodkalium, altsaa et betydeligt Overskud, samt lidt Fenolfalein, og den i de nedenfor anførte paa hinanden følgende Tidsdele dannede Mængde frit Alkali bestemtes ved Titration med Svovlsyren.

Tiden	Ccm.
i	0,05056-
Timer.	n. Syre.
$\frac{1}{4}$	1,85
$\frac{1}{4}$	1,15
$\frac{1}{4}$	0,80
$\frac{1}{4}$	0,50
$13\frac{3}{4}$	1,45
$\frac{1}{4}$	0,25
$\frac{1}{4}$	0,25
$\frac{1}{4}$	0,25
$\frac{1}{4}$	0,10
$\frac{1}{2}$	0,10
$\frac{1}{2}$	0,05
1	0,15
$\frac{1}{2}$	0,10
<hr/>	<hr/>
18 $\frac{1}{4}$	7,00

I 18¹/₄ Time var der saaledes dannet en Alkalimængde svarende til 7,0 Ccm. af Syren. Væsken opvarmedes nu svagt (til henimod Kogning) og blev derved atter rød. Til Affarvning benyttedes nu 0,60 Ccm. af Syren, og Opløsningen blev nu ikke atter rød ved Henstand i 7 Timer. Ialt blev der ved dette Forsøg anvendt 0,95 Æquivalenter Syre paa 6 Atomer Kulstof (beregnet paa 11,65 % C). Dette Forsøg stemmer altsaa overens med det foregaaende.

Det er i den for Sønderdelingen med Jodkalium angivne Reaktionsligning antaget, at der dannes en Æthylendikarbonsyre. Man kunde maaske vente, at Forbindelsen, som jo er en substitueret Æblesyre, ved Sønderdelingen vilde give denne Syre. Dette er imidlertid ikke Tilfældet; thi efter Kogning og paafølgende Afkøling af Opløsningen i Jodkalium giver denne et fyldigt hvidt Bundfald med Barytvand, hvilket viser Tilstedeværelsen af Maleinsyre, idet Æblesyre ikke fældes af Barytvand, og Fumarsyre, som jo ogsaa kunde tænkes dannet, først fældes ved Opvarmning. Hydroxylgruppen fraspaltes altsaa samtidig med Kvægsølvatomet, og Maleinsyrens Kvægsølvforbindelse viser sig altsaa ogsaa paa dette Punkt som overensstemmende med Akrylsyrens og andre Æthylenderivaters Kvægsølvforbindelser.

I denne Sammenhæng har det ogsaa Interesse, at jeg ikke har kunnet faa Æblesyren til at reagere hverken med Merkuridsulfat eller med Merkuridacetat under Dannelse af Kvægsølvforbindelser, som ere opløselige i Alkalier.

Endelig skal jeg kun med Hensyn til den her beskrevne Kvægsølvforbindelses almindelige Egenskaber anføre, at den er uopløselig i Vand og Alkohol, men opløses delvis i Natronlud under samtidig Fraspaltning af en Del af Kvægsølvet som Kvægsølvteilde. Filtratet fra dette udskiller Svovlkvægsølv med Svovlammonium. Af Syrer opløses den temmelig let; endogsaa Eddikesyre opløser den, naar den er tilstrækkelig stærk.

Med Merkuronitrat giver Maleinsyre et hvidt, krystallinsk Bundfald, skønt Væsken jo bliver stærkt sur af Salpetersyre; i denne Henseende ligner Maleinsyren altsaa Akrylsyre og Krotonsyre. Men Bundfaldet er forskelligt fra det akrylsure og det krotonsure Kvægsølvforilte deri, at det ikke spaltes ved Kogning med Vand.

5. Fumarsyre.

Sættes en varm Opløsning af Fumarsyre til en endogsaa stærkt svovlsur Opløsning af Merkuridsulfat, faas straks et vægtfyldigt, hvidt krystallinsk Bundfald.

Af en Opløsning af 2 Gram Fumarsyre i 50 Ccm. kogende Vand og en Opløsning af 10 Gram Kvægsølvteilde i 10 Ccm. koncentreret Svovlsyre og 40 Gram Vand udskiltes paa denne Maade et rigeligt Bundfald. Dette frafiltreredes efter faa Minutters Henstand og, for at undgaa Udskillelse af den i koldt Vand tungtopløselige Fumarsyre, medens Væsken

endnu var varm. Efter Vaskning med svovlsyreholdigt Vand, absolut Alkohol og Æther samt Tørring i Luften vejede Bundfaldet 4,5 Gram.

Af 25 Ccm. af Merkuridsulfatopløsningen, altsaa omtrent den halve Mængde Kvægsølv af den ovenfor anvendte, og 2 Gram Fumarsyre opløst i 50 Ccm. kogende Vand udskiltes paa samme Maade et Bundfald af samme Beskaffenhed som det ovenfor anførte. Det vejede efter Vaskning og Tørring som ovenfor 4,7 Gram. Det lidt større Udbytte skyldes da aabenbart, at der i det sidste Tilfælde er benyttet en lidt mindre Væskemængde end i det første.

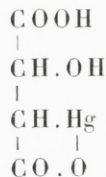
Analysen af Bundfaldet viste, at dette i hvert Fald kvantitativt har det fumarsure Kvægsølvteiletes Sammensætning: $C_4H_2HgO_4$.

0,7310 Gram Substans gav 0,5362 Gram HgS, det er 63,23 % Hg.

0,3060 Gram Substans gav 0,1687 Gram CO_2 , det er 15,04 % C. Brintbestemmelsen mislykkedes.

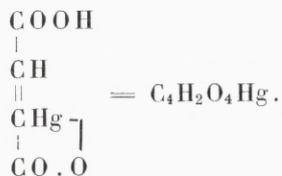
	$C_4H_2HgO_4$	Beregnet:	Fundet:
C ₄	48	15,27	15,04
H ₂	2	0,64	
Hg	200,3	63,73	63,23
O ₄	64	20,36	
	<hr/>	<hr/>	
	314,3	100,00	

Analysen viser straks, at man ikke her har med et med Maleinsyrens Kvægsølvforbindelse analogt Stof at gøre. Der findes 4 Kulstofatomer paa 1 Kvægsølvatom, men selv den simplest tænkelige Formel af den Art, nemlig



vilde indeholde mindre Kvægsølv og Kulstof, nemlig henholdsvis 60,28 og 14,45 %.

Derimod vil en Forbindelse, der er afledt af den sidst anførte ved Fraspaltning af et Molekule Vand, altsaa dannet efter Æthen- og Allenforbindelsernes Type, have samme empiriske Formel, som fumarsurt Kvægsølvteile, nemlig



Mellem en Forbindelse af denne Konstitution og almindeligt fumarsurt Kvægsølv-
tveilte er det altsaa, at Valget skal gøres. Det fumarsure Kvægsølv-
tveilte findes saa vidt mig bekendt ikke omtalt i Literaturen.

Det er nu først og fremmest værd at bemærke, at Forbindelsen sønderdeles af Al-
kalier, og ved denne Sønderdeling udskilles alt Kvægsølv som Kvægsølv-
tveilte, idet Filtratet fra dette med Saltsyre og Tinforklor kun giver Reaktion for et yderst svagt Spor af Kvægsølv.

Medens Forbindelsen er meget tungtopløselig i Vand, fortyndet Svovlsyre og for-
tyndet Salpetersyre, opløses den overordentlig let i Saltsyre. Dette hænger aabenbart sam-
men med, at det Kvægsølvklorid, som dannes ved Opløsning i Saltsyre, er i saa ringe
Grad dissocieret, at Processen kan gaa fuldstændig eller næsten fuldstændig i Retningen
 $C_4H_2O_4Hg + 2HCl \rightarrow C_2H_2O_4H_2 + HgCl_2$, medens Reaktionen mellem Fumarsyre og Kvæg-
sølvulfat gaar i Retningen $C_2H_2O_4Hg + HgSO_4 \rightarrow C_2H_2O_4Hg + H_2SO_4$.

Herved forklares det da ogsaa, at Fumarsyrebundfaldet opløses meget let i kolde,
vandige Opløsninger af Klorammonium og Klornatrium, idet det med Hensyn til Opløsningen
slet ikke kommer an paa at have en Syre, men paa at have Klorioner. Opløsningerne i
Klorammonium og Klornatrium synes da ogsaa at indeholde Fumarsyreioner, idet de f. Ex.
med Kobbersulfat udskille det tungtopløselige fumarsure Kobberveilte. Med Klorbaryum
give de vel intet Bundfald i Kulden, idet det vandholdige fumarsure Baryt er nogenlunde
opløseligt; men opvarmes Blandingen, udskilles det meget tungtopløselige vandfrie Baryumsalt
af Fumarsyren som et vægtfyldigt, hvidt Krystalpulver. Efter dette maa man vente, at Fumar-
syrebundfaldet kan opløses i en kold Klorbaryumopløsning, og i Virkeligheden opløses det ogsaa
meget let heri. Men koges Opløsningen, da udskilles naturligvis det vandfrie Baryumsalt.

Derimod vise svovlsure og salpetersure Salte ingen særlig opløsende Evne overfor
Fumarsyrebundfaldet; rystes det saaledes med Baryumnitratopløsning, giver Filtratet fra den
uopløste Rest intet Bundfald ved Kogning, ja ikke engang Kvægsølvreaktion med Saltsyre
og Tinforklor, og koges Fumarsyrebundfaldet med Baryumnitratopløsningen, da faas i Fil-
tratet fra den uopløste Rest kun en meget ringe Kvægsølvreaktion.

Opløsningen i Jodkalium reagerer ikke alkalisk, men bliver alkalisk ved Tilsætning
af en yderst ringe Mængde svag Natronopløsning.

Efter alle disse Forhold at dømme synes det givet, at Forbindelsen kun er fumar-
surt Kvægsølv-
tveilte, og derimod ikke en Forbindelse, hvori Kvægsølv er bundet til Kulstof.

Ved Indvirkning af Fumarsyre paa Merkuridacetat og Merkuridnitrat dannedes den
samme Forbindelse, som var vundet ved Anvendelse af Merkuridsulfat. Derimod faas naturlig-
vis intet Bundfald med Kvægsølvkloridopløsning. Allerede 1826 har H. Rose¹⁾ vist, at en
Opløsning af et neutralt, fumarsurt Salt ikke fælder en Sublimatopløsning.

¹⁾ Poggendorfs Annaler **7**, 87; se ogsaa F. L. Winkler: Repertorium für die Pharmacie **39**, 53 (1831).

Ved Kogning af fældet Kvægsølvteille med fumarsurt Natron og Vand gik kun et yderst ringe Spor af Kvægsølv i Opløsning.

Det ses altsaa, at Maleinsyre og Fumarsyre forholde sig ganske forskelligt overfor Merkuridsalte.

6. Itaconsyre.

Af de tre isomere Syrer Itaconsyre, Citraconsyre og Mesaconsyre svarer den første nærmest til Akrylsyre, idet den jo er en Methylenravsyre, medens de to andre ere analoge med Maleinsyre og Fumarsyre. Det viste sig da ogsaa, at Itaconsyren overfor Merkurid-sulfatopløsningen forholder sig paa ganske lignende Maade som Akrylsyren og Krotonsyren.

3,5 Gram Itaconsyre opløstes i 5 Gram kogende Vand, og Opløsningen filtreredes varm ned i 25 Ccm. af Merkuridsulfatopløsningen. Der fremkom herved intet Bundfald, hvorfor der blev tilsat Alkohol. Dette fremkaldte straks hvidt Bundfald paa det Sted, hvor Alkoholen blev tilsat, men ved Omrøring forsvandt Bundfaldet igen. Først da der var tilsat 40—50 Ccm. Alkohol, kom der Bundfald, som ikke forsvandt ved Omrøring. Bundfaldets Mængde var imidlertid kun ringe, og det havde en slimet Beskaffenhed, som vilde vanskeliggøre dets Frafiltrering meget. For at faa det mere fast, tilsatte jeg derfor yderligere 100 Ccm. Alkohol i Portioner og under meget kraftig Omrøring. Efter 7 Timers Henstand filtreredes Bundfaldet fra paa et Planfilter og vaskedes med en Blanding af Alkohol og Æther (som ikke fælder Moderluden) og endelig med Æther alene. Efter grundig Udvaskning hermed og kraftig Afsugning lufttørredes Præparatet, og der vandtes derved ca. 5 Gram deraf som et hvidt, vægtfyldigt, mikrokrystallinsk Pulver.

Ved en anden Fremstilling opløstes 7 Gram Itaconsyre i 10 Gram varmt Vand, og Opløsningen filtreredes ned i en kold Opløsning af 10 Gram Kvægsølvteille i 40 Gram Vand og 10 Ccm. koncentreret Svovlsyre. Efter at Blandingen var afkølet under Vandhanen, fældedes den straks med 400 Ccm. Alkohol (altsaa en noget større Mængde end ovenfor benyttet), og det derved udskilte, slimede Bundfald rystedes godt igennem sammen med Moderluden i en stor Kolbe for at faa det til at samle sig noget. Derpaa filtreredes og vaskedes det paa samme Maade som ovenfor beskrevet og vejede efter Lufttørring omtrent 11 Gram. I Udseende lignede det ganske det første Præparat.

De to Præparater ere nedenfor betegnede henholdsvis som I og II.

Den kvalitative Undersøgelse viste, at de begge vare organiske Forbindelser af Kvægsølv og Svovlsyre.

Den kvantitative Undersøgelse gav følgende Resultater:

0,4699 Gram af Præparat I gav 0,2113 Gram CO_2 og 0,0672 Gram H α : 12,26 % C og 1,59 % H.

Forbrændingen og Kvægsølvbestemmelsen i I udførtes først ca. 3 Uger efter at Præparatet var fremstillet, og det var da sønderdelt noget, saa at det ikke opløstes klart i Saltsyre, men efterlod lidt Kvægsølvklorure uopløst. Dette filtreredes fra paa vejet Filter, og i Filtratet bestemtes Svovlsyren og Kvægsølvet paa sædvanlig Maade som Baryumsulfat og Svovlkvægsølv. Paa den Maade fandt jeg, at

0,5708 Gram af Præparat I gav 0,0062 Gram Hg_2Cl_2 , 0,0824 Gram BaSO_4 og 0,3916 Gram HgS , svarende til 1,16 % Hg , 5,94 % SO_4 og 59,14 % Hg .

Analyserne af Præparat II udførtes i de første 2—3 Dage efter Fremstillingen. Præparatet var oprindelig aldeles klart opløseligt i Saltsyre, og paa den Tid, da Analysen udførtes, var den Del, der ikke opløstes, kun tilstrækkelig til at gøre Opløsningen i Saltsyre svagt opaliserende. Om en særlig Bestemmelse af den som Merkurosalt tilstedeværende Mængde Kvægsølv kunde der derfor ikke være Tale.

0,4050 Gram af Præparat II gav 0,1838 Gram CO_2 og 0,0764 Gram H , C : 12,37 % C og 2,09 % H .

0,6041 Gram af Præparat II gav 0,0816 Gram BaSO_4 og 0,4200 Gram HgS S : 5,56 % SO_4 og 59,93 % Hg .

1,0156 Gram af Præparat II gav 0,1412 Gram BaSO_4 S : 5,72 % SO_4 .

Sammenlignes Analyserne af de to Præparater, ses det, at de i alt væsentligt ere identiske, skønt de, som nedenfor skal vises, synes at være Blandinger af forskellige Stoffer:

I.	C:	12,26	H:	1,59	Hg:	60,30	SO_4 :	5,94
II.	-	12,37	-	2,09	-	59,94	-	5,56 5,72.

Af de for Præparat I fundne Tal findes, at Forholdet mellem Kulstofatomernes Antal og Kvægsølvatomernes Antal bliver 3,46.

Talstørrelserne ved Præparat II giver Forholdet $\text{C}:\text{SO}_4$ lig 17,76, $\text{C}:\text{Hg}$ lig 3,44.

Medens Forskellen, som de to Præparater vise i Forholdet $\text{C}:\text{SO}_4$, er betydelig, er Overensstemmelsen, som desuagtet viser sig i Forholdet $\text{C}:\text{Hg}$, saa stor, at det, da Kvægsølv mængderne i Reglen ere fundne lidt for lave, med Føje kan antages, at Forholdet $\text{C}:\text{Hg}$ skal være 3,33, d. v. s. at der paa 3 Atomer Kvægsølv er 10 Atomer Kulstof, stammende fra to Molekuler Itaconsyre.

Derimod frembyde Forholdene $\text{C}:\text{SO}_4$ ingen Muligheder for et simpelt Forhold mellem Antallet af de i Forbindelsen indgaaende Molekuler Itaconsyre og SO_4 -Grupper. Det lod sig vel tænke, at Uregelmæssigheden skyldes et ringe Indhold af fri Svovlsyre, som ikke havde ladet sig udvaske af det slimede Bundfald; men at dette ikke var Tilfældet, paaviste ved Udtrækning af det lufttørre Bundfald med Æther, Afdampning af Ætheren og Tilsætning af Vand og Lakmusopløsning. Der kom derved ganske vist en rød Farve, men

denne slog om til blaat ved Tilsætning af en enkelt Draabe $\frac{2}{10}$ -normal Natronopløsning; den anvendte Mængde Substans ved denne Prøve var 0,5622 Gram af Præparat II.

Koges eller opvarmes Stoffet paa Vandbad med Vand, da spaltes det saaledes, at al Svovlsyren og noget Kvægsølv gaar i Opløsning¹⁾, og der bliver en svovlsyrefri Rest tilbage.

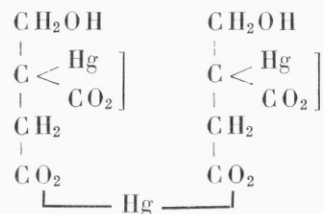
3,5 Gram af Præparat II overhældtes derfor med 100 Gram destilleret Vand og varmedes hermed i et kogende Vandbad 1 Time. Derpaa filtreredes den uopløste Rest fra paa et lille Planfilter, vaskedes herpaa med kogende Vand og med Alkohol og tørredes i Luften. Udbyttet var ca. 3 Gram af et sandet, ganske svagt rødligt Pulver, som var saa godt som klart opløseligt i Saltsyre, og som ikke i denne Opløsning (efter at den meget ringe Uklarhed var fjernet ved Opvarmning efter Tilsætning af et Par Draaber svag Salpetersyre) gav Reaktion for Svovlsyre.

Den kvantitative Undersøgelse af Stoffet gav følgende Resultat:

0,3082 Gram Substans gav 0,1435 Gram CO_2 og 0,0495 Gram H_2O \therefore 12,70 % C og 1,78 % H.
0,4498 Gram Substans gav 0,3300 Gram HgS \therefore 63,24 % Hg.

Heraf findes Forholdet C:Hg lig 3,35, saa at det altsaa maa antages, at ogsaa den her foreliggende Forbindelse indeholder 10 Kulstofatomer paa 3 Kvægsølvatomer.

Hvis nu Forbindelsen er sammensat paa en med Akrylsyrens Kvægsølvforbindelse analog Maade, bliver det naturligt at antage, at Sammensætningen er



Antages det endvidere, at Molekulet har 2 Molekuler Krystalvand, bliver den empiriske Sammensætning $\text{C}_{10}\text{Hg}_3\text{H}_{10}\text{O}_{10} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{Hg}_3\text{H}_{16}\text{O}_{13}$, med hvilken Formel Analysens Resultater ogsaa stemme overens.

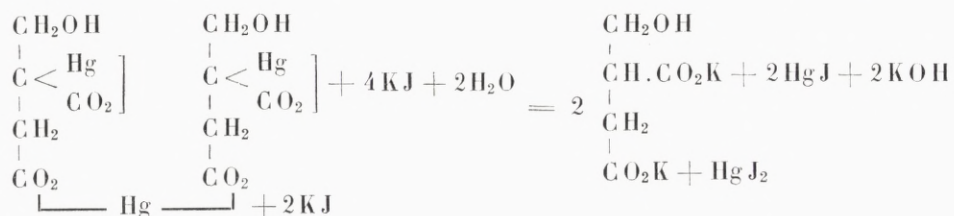
$\text{C}_{10}\text{Hg}_3\text{H}_{10}\text{O}_{10} + 3\text{H}_2\text{O}$	Beregnet:	Fundet:
C ₁₀ 120,0	12,70	12,70
Hg ₃ 600,9	63,58	63,24
H ₁₆ 16,2	1,71	1,78
O ₁₃ 214,0	22,01	
945,1	100,00	

¹⁾ I en vilkaarlig Mængde af denne bestemtes SO_4 og Hg. Der fandtes 0,3631 Gr. BaSO_4 og 0,0887 Gr. HgS , hvilket er 4 SO_4 paa 1 Hg.

Ved Henstand over koncentreret Svovlsyre tabte 0,4064 Gram Substans 0,0189 Gram Vand, det er 4,65 %. $3\text{H}_2\text{O}$ svarer til 5,71 %, $2\frac{1}{2}$ Molekule Vand til 4,76.

Den her beskrevne Itaconsyreforbindelse, som altsaa er Merkuridsaltet af en til Merkuridakrylsyren svarende Merkuriditaconsyre, er ikke kvalitativt væsentlig forskellig fra Merkuridakrylsyren, naar det erindres, at en Del af dens Kvægsølv er Ion. Den udskiller derfor en Del af sit Kvægsølv som Kvægsølvteille ved Behandling med kold Natronlud. Den derved opløste Del af Forbindelsen sønderdeles dog ved Opvarmning af den alkaliske Opløsning, ikke under Udskillelse af Kvægsølvteille, men under videregaaende Spaltning, idet der udfældes metallisk Kvægsølv.

I Syrer, navnlig Saltsyre, opløses Forbindelsen let. Ogsaa i Opløsninger af Klor-metaller er den opløselig. I Jodkaliumopløsning opløses Stoffet under Frigørelse af Alkali, og ligesom ved Merkuridakrylsyren foregaar den Sønderdeling, der fremkalder Alkaliteten, ikke momentant, men lidt efter lidt og efterhaanden langsommere og langsommere. Af 0,4064 Gram Substans dannedes saaledes i Løbet af 4—5 Timer ved Behandling med Jodkalium, idet Opløsningen nu og da opvarmedes, en Alkalimængde svarende til 10,5 Ccm. 0,05056-normal Svovlsyre. Den i Løbet af et godt Døgn dannede Alkalimængde svarede til 14,1 Ccm. af samme Syre, og Alkalidannelsen syntes endnu langsomt at tiltage, overensstemmende med, at den fundne Alkalimængde kun udgør 1,66 Æquivalent paa ét Molekule, medens Formlen kræver, at der ved en fuldstændig Spaltning skal dannes 2 Æquivalenter, idet



Hvis man til en svovlsur Opløsning af Merkuriditaconsyrens Merkuridsalt sætter en ringe Mængde Jodkalium, da udskilles et lyst gult Bundfald, som ikke har det gule Kvægsølvjodids Farve eller øvrige ydre Udseende. Det kan frafiltreres, men bliver i Løbet af kort Tid rødt under Dannelse af Kvægsølvjodid. Filtratet giver atter ved Tilsætning af Jodkalium den samme gule Farve, men tilsættes efterhaanden mere og mere Jodkalium, da indtræder der et Øjeblik, hvor Bundfaldet faar et rødligt Skær for snart at blive helt rødt. Den Mængde Jodkalium, der skal tilsættes for at naa dette Punkt, bestemtes paa følgende Maade.

$\frac{1}{2}$ Milligrammolekule af Stoffet opløstes i Kulden i svovlsyreholdigt Vand. Der tilsættes fra en Burette forsigtigt, men dog hurtigt, en halvnormal Jodkaliumopløsning. Først efter Tilsætning af ca. $\frac{1}{2}$ Ccm. kom der blivende Bundfald; Bundfaldet var blødt,

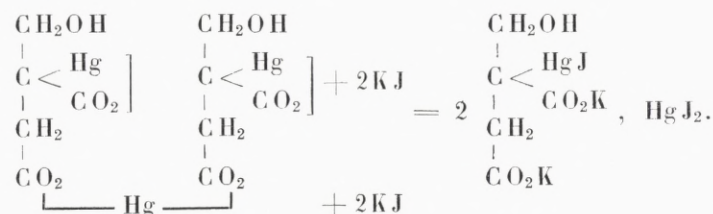
fyldigt og lysegult. Bundfald af selv samme Udseende udskiltes ved fortsat Tilsætning af Jodkaliumopløsning. Endnu, da der var tilsat 4 Ccm., var Bundfaldets Udseende ganske uforandret. Men da der yderligere blev tilsat 0,1 Ccm. af Jodkaliumopløsningen, antog Bundfaldet pludselig et stærkt rødt Skær, og ved fortsat Tilsætning af Jodkalium blev Farven rent rød. Efterhaanden gik hele Bundfaldet i Opløsning. Da der ialt var tilsat 8,4 Ccm., var næsten alt opløst, efter Tilsætning af 9 Ccm. var kun en yderst ringe gul Rest tilbage, som ikke opløstes ved Tilsætning af en stor Mængde Jodkalium.

Der brugtes altsaa 4,1 Ccm. 0,5-normal Jodkaliumopløsning til med $\frac{1}{2}$ Milligrammolekule af Stoffet at fremkalde det rødlige Skær. Et Forbrug af 4 Ccm. vilde svare til 4 Æquivalenter Jodkalium paa et Molekule af Itaconsyreforbindelsen.

At det fundne Forbrug ikke er tilfældigt, men at 4 Æquivalenter Jodkalium virkelig er den Mængde, der primært reagerer med ét Molekule af Forbindelsen, ses af, at jeg ved Gentagelse af Forsøget med en lille Ændring kom til samme Resultat.

$\frac{1}{2}$ Milligrammolekule merkuriditaconsurt Kvægsølvteille opløstes i svovlsyreholdigt Vand. Til Opløsning sattes 2 Ccm. 0,5-normal Jodkaliumopløsning. Det udskilte gule Bundfald filtreredes fra paa et lille Filter, men udvaskedes ikke, og Filtratet fædedes med Jodkaliumopløsningen. Da der ved denne anden Tilsætning af Jodkalium var forbrugt 1,9 Ccm., viste det oprindeligt gule Bundfald, som nu var udskilt, det rødlige Skær. Ved dette Forsøg brugtes altsaa ialt 3,9 Ccm. af Jodkaliumopløsningen paa $\frac{1}{2}$ Milligrammolekule af Itaconsyreforbindelsen. At den anvendte Jodkaliummængde i dette Tilfælde er lidt mindre end i det forrige, hidrører aabenbart fra, at lidt Væske er bleven hængende ved det frafiltrerede Bundfald.

For at forklare, at der anvendes 4 Æquivalenter Jodkalium paa 1 Molekule af Itaconsyreforbindelsen, er det simplest at antage, at Reaktionen foregaar under Dannelse af et Dobbelt salt af et Jodid af Kvægsølvitaconsyrens Dikaliumsalt med Kvægsølvjodid efter Reaktionskemaet



At det med Underskud af Jodkalium dannede, gule Bundfald efterhaanden bliver rødt, maa da skyldes en Sønderdeling. At Bundfaldet bliver rødt, naar der tilsættes mere end 4 Æquivalenter Jodkalium, er en Selvfølge, idet det af Overskuddet af Jodkalium vil sønderdeles under Dannelse af Itaconsyre.

Ved ovenstaaende Reaktionsligning er der regnet med Itaconsyreforbindelsen i dennes oprindelige Sammensætning; at man i den svovlsure Opløsning, som er benyttet ved Forsøgene, vel sagtens har Forbindelsen i Form af et Sulfat, bliver naturligvis uden Indflydelse paa Reaktionens Væsen.

7. Citraconsyre.

Det er i det foregaaende Afsnit vist, at Itaconsyren overfor Merkuridsulfatopløsningen reagerer som en med Gruppen $\text{—CH}_2\text{.COOH}$ α -substitueret Akrylsyre og paa en med Akrylsyren ganske analog Maade. Af Citraconsyren maa det da ventes, at den vil reagere paa samme Maade med Merkuridsalte, som Maleinsyren gør det, idet den jo er en Methylmaleinsyre. Forsøgene have da ogsaa fuldstændig bekræftet dette.

Med Merkuridsulfatopløsningen giver Citraconsyren ikke noget Bundfald, førend der tilsættes Alkohol. Der faas da et gult Bundfald, der dog er en Blanding af forskellige Ting, men som i hvert Fald afgiver en Del Kvægsølv ved Behandling med Alkali, hvori en Del af Kvægsølvet opløses, medens en Del bliver uopløst tilbage dels som metallisk Kvægsølv og dels som Kvægsølvite. Da der ingen Udsigt syntes at være til at faa et ensartet Præparat ud af Bundfaldet, gik jeg over til at undersøge Indvirkningen af Citraconsyre paa Merkuridacetat, hvormed jeg jo ved Maleinsyren havde faaet et godt Resultat.

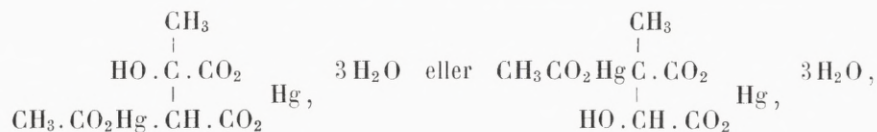
20 Gram Merkuridacetat opløstes i 60 Ccm. varmt Vand; Opløsningen filtreredes fra en ringe, uopløst Rest, og til Filtratet blev der efter Afkøling til almindelig Temperatur sat en Opløsning af 5 Gram Citraconsyre i 40 Ccm. koldt Vand. Der kom imidlertid ikke Bundfald, hverken straks eller ved nogen Tids Henstand, og Blandingen opvarmedes derfor paa Traadnet. Da Temperaturen var omtrent 60° , kom der pludselig en Udskillelse af et hvidt, vægtfyldigt, mikrokrystallinsk Bundfald, hvis Mængde meget rask tiltog i en betydelig Grad. Saa snart Bundfælden var indtraadt, blev Opvarmningen afbrudt, og efter nogle Minutters Henstand (Væskens Temperatur var endnu omtrent 50°) blev Bundfaldet frafiltreret paa et Planfilter. Det vaskedes først med en Blanding af 20 Draaber 50 % -holdig Eddikesyre og 50 Ccm. Vand, derpaa med Vand alene og endelig med Alkohol. Efter Tørring i Luften vejede Bundfaldet 8 Gram. I tør Tilstand danner det et støvfint, hvidt, vægtfyldigt Pulver.

Den kvantitative Analyse af Stoffet gav følgende Resultater:

0,4915 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,2238 Gram CO_2 og 0,1051 Gram H_2O , det er 12,42 % C og 2,38 % H.

0,3577 Gram Substans gav 0,2544 Gram HgS , det er 61,31 % Hg.

Disse Procentmængder stemme ganske godt overens med dem, der beregnes for en med Maleinsyrens Kvægsølvforbindelse analog Formel, idet det antages, at Molekulet indeholder 3 Molekuler Krystalvand, saa at dets Sammensætning altsaa bliver



der begge udtrykkes empirisk ved Formlen

	Beregnet:	Fundet:
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Hg}_2\text{O}_7, 3 \text{H}_2\text{O}$		
C ₇ 84	12,75	12,42
H ₁₄ 14,1	2,14	2,38
Hg ₂ 400,6	60,82	61,31
O ₁₀ 160	24,29	
658,7	100,00	

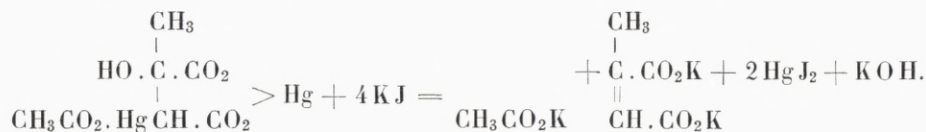
I sine Egenskaber viser Præparatet nu ogsaa god Overensstemmelse med denne Formel og med den tilsvarende, af Maleinsyre dannede Forbindelse.

I Vand og Alkohol er det saaledes uopløseligt. Af Syrer opløses det let, og ved Kogning med Svovlsyre afgives der en flygtig Syre.

Af Alkalier opløses det delvis, idet en Del af Kvægsølvet udskilles som Kvægsølv-ilde, hvilket jo stemmer overens med, at en Del af Kvægsølvet er Ion. Af den alkaliske Opløsning fældes med Svovlammonium sort Svovlkvægsølv.

Overfor Alkalimetallernes Klor-, Brom- og Jodforbindelser forholder det sig ogsaa ganske som Maleinsyrens Kvægsølvforbindelse. Iøvrigt synes det at være temmelig bestandigt overfor kold Jodkaliumopløsning, hvorefter det vel opløses, men hvormed det ikke selv ved nogen Tids Henstand ved almindelig Temperatur spaltes under Frigørelse af Alkali. Denne Sønderdeling finder derimod Sted, naar Opløsningen i Overskud af Jodkalium opvarmes, men ogsaa da foregaar den temmelig langsomt.

0,4301 Gram Substans opløstes i 30 Ccm. Vand og 5 Gram Jodkalium. Ved Titrering i Varmen og efter Tilsætning af Fenoltalein brugtes til Neutralisation af den frigjorte Alkalimængde 10,7 Ccm. 0,05056-normal Svovlsyre. Dette bliver 0,41 Æquivalenter paa 1 Atom Kvægsølv, medens Formlen kræver 0,5 Æquivalenter, som det ses af følgende Reaktionsligning:



8. Mesaconsyre.

Fumarsyrens Forhold til Kvægsølvulfatopløsningen er omtalt Side 32; det er der vist, at den frie Fumarsyre endogsaa i en stærkt svovlsur Opløsning af Merkuridsulfat udskiller et meget tungtopløseligt Bundfald, der simplest opfattes som fumarsurt Kvægsølv-tveilte. Det vil af det følgende fremgaa, at Mesaconsyren, der jo er Methyulfumarsyre, forholder sig paa ganske tilsvarende Maade, idet den med Merkuridsulfatopløsningen udskiller et hvidt, tungtopløseligt Bundfald.

Til Fremstilling af dette opløstes 3,5 Gram Mesaconsyre, som jo er temmelig tungtopløselig i koldt Vand, i 50 Ccm. kogende Vand, og den saaledes dannede, ikke ganske klare Opløsning filtreredes ned i 25 Ccm. af Merkuridsulfatopløsningen. Ikke straks, men meget snart udskiltes et krystallinsk, hvidt, meget vægtfyldigt Krystalmel. Efter kort Tids Henstand filtreredes den endnu varme Moderlud fra Bundfaldet, og dette vaskedes med koldt Vand, Alkohol og Æther og tørredes derpaa i Luften. Udbyttet af det lufttørre Præparat var 4,2 Gram.

Analysen viste, at Forbindelsen indeholdt organisk Stof og Kvægsølv, men ikke Svovlsyre, og af de kvantitative Bestemmelser fremgaaer det, at Forbindelsen er sammensat som et mesaconsurt Kvægsølv-tveilte med 1 Molekule Krystalvand. En saadan Forbindelse har jeg ikke fundet omtalt i Litteraturen¹⁾.

$C_5H_4O_4Hg + H_2O$		Beregnet:	Fundet:	
C ₅	60	17,33	17,26	17,20
H ₄	6	1,73	2,33	1,56
O ₅	80			
Hg	200,3	57,84	57,22	
	246,3			

0,3525 Gram Substans gav 0,2231 Gram CO₂ og 0,0739 Gram H₂O.

0,3093 — — — 0,1951 — — - 0,0435 — —

0,5538 — — — 0,3676 — HgS. (Bestemt ved Opløsning i Saltsyre og Fældning med Svovlbrinte.)

At Vandet ikke er til Stede som Konstitutionsvand, hvilket kunde føre til et med Akrylsyrens Kvægsølvforbindelser analogt Stof, men som Krystalvand, fremgaaer af følgende: 0,5525 Gram tabte ved Tørring til konstant Vægt i Vakuum over Klorkalcium kun 0,0010 Gram eller 0,18 %. Men ved fortsat Tørring ved 96° og til konstant Vægt afgaves yder-

¹⁾ Baup angiver (Annales de Chimie et de Physique, 3. S. 33, 193. 1851), at fri Mesaconsyre giver Bundfald med Merkurinitrat, mesaconsure Salte med Merkuridklorid. I Modsætning hertil fandt jeg, at en Opløsning af mesaconsur Kalk ikke fældedes af Kvægsølvklorid; mesaconsurt Kvægsølv-tveilte opløses endogsaa i Klorkalciumopløsning.

ligere 0,0263 Gram. Det samlede Tab var saaledes 0,0273 Gram eller 4,94 ‰, og 1 Molekule Vand svarer netop til 4,94 ‰. Ved Henstand over Vand i 12 Timer optages atter 0,0274 Gram Vand, og ved yderligere Henstand over Vand forøgedes Vægten kun meget langsomt. I Løbet af nogle Dage optoges saaledes yderligere 0,0056 Mg. Vand, og Vægten var nu konstant.

Med Natron udskilles alt Kvægsølvet som Kvægsølvteille. I Klornatrium-, Klorammonium- og Jodkaliumopløsninger opløses Saltet let.

9. Malonsurt Æthyl.

Blandes en kold Opløsning af Mercuridacetat i Vand sammen med Malonsyreæthylæther, da fremkommer der intet Bundfald; men opvarmes Blandingen, indtræder der en Reaktion, som efter Blandingsens Afkøling giver sig tilkende ved Udskillelsen af et hvidt, krystallinsk Bundfald. En Opvarmning, indtil Væskens Temperatur var 65°, var utilstrækkelig til at fremkalde Reaktionen, medens en Opvarmning, indtil Væskens Temperatur er 75°—80°, har vist sig passende.

20 Gram endnu lidt fugtigt Mercuridacetat opløstes i 100 Ccm. koldt Vand, og til Opløsningen sattes 7,5 Ccm. af en Malonsyreæthylæther, som umiddelbart forinden var befriet for fri Malonsyre¹⁾ ved meget grundig Rystning med en Sodaopløsning. Malonsyreætheren blev tilsat i Form af en Emulsion, dannet ved kraftig Rystning med 20 Ccm. koldt, destilleret Vand. Efter kort Tids Henstand ved almindelig Temperatur filtreredes Blandingen fra en ringe Uklarhed, og Filtratet opvarmedes derpaa til ca. 80°, for straks efter at afkøles i rindende Vand. Opvarmningen foretages passende paa et Traadnet eller en Asbestplade. Væsken udskilte ved Afkøling et meget rigeligt, hvidt, silkeglinsende, krystallinsk Bundfald, og tilsidst dannede hele Reaktionsblandingen en Krystalgrød. Krystallerne filtreredes fra paa Planfilter under meget svag Sugning. De vaskedes med koldt, destilleret Vand og tørredes næsten ved lang Tids svag Sugning. Derpaa lufttørredes Bundfaldet, der nu dannede en hvid, silkeglinsende, filtet Masse. Udbyttet af lufttørt Stof var 8 Gram; Moderluden gav ved et Døgns Henstand yderligere 3 Gram. Under Mikroskopet viser Stoffet sig som lange, gennemsigtige, skraat afskaarne Naale.

Analysen af det lufttørre Præparat gav følgende Resultat:

0,4060 Gram Substans gav 0,2735 Gram CO₂ og 0,1123 Gram H₂O, det er 18,37 ‰ C og 2,44 ‰ H.

0,6068 Gram Substans gav 0,4128 Gram CO₂ og 0,1478 Gram H₂O, det er 18,54 ‰ C og 2,69 ‰ H.

¹⁾ Malonsyreæther sønderdeles nemlig efterhaanden ved Henstand, saa at ældre Præparater ved Rystning med Vand giver et vandigt Udtræk, der reagerer stærkt surt.

0,4828 Gram Substans gav ved Opløsning i varm Saltsyre og Fældning med Svovlbrinte 0,3117 Gram HgS, det er 55,65 % Hg.

Herefter bliver Forholdet mellem Antallet af Kulstofatomer og af Kvægsølvatomer 5,54, eller, da Kvægsølvet i disse Forbindelser hyppigst findes for lavt, 5,5, d. v. s. der findes 11 Atomer Kulstof paa 2 Atomer Kvægsølv. Naar en Forbindelse af denne Beskaffenhed skal kombineres af Malonsyreæthylæther, der indeholder 7 Kulstofatomer, Eddikesyre, som har 2 Kulstofatomer, Kvægsølv og Vand, kommer man til Sammensætningen $C_{11}H_{16}O_8Hg_2$, som, naar det antages, at Molekulet indeholder 2 Molekuler Vand, ogsaa svarer til Analysens Resultater, idet:

$C_{11}H_{16}O_8Hg_2 + 2H_2O$	Beregnet:	Fundet:	
C ₁₁ 132	18,52	18,37	18,54
H ₂₀ 20	2,80	2,44	2,69
Hg ₂ 400,6	56,22	55,65	
O ₁₀ 160	22,46		
712,6	100,00		

Vandbestemmelse: 0,5712 Gram afgav ved Henstand over Klorkalcium til konstant Vægt 0,0285 Gram, det er 4,99 %. Ved Henstand over Vand optoges atter 0,0295 Gram Vand. Vægtforøgelsen var derpaa ubetydelig. Til $2H_2O$ svarer 5,05 %.

En Forbindelse af den her antagne empiriske Formel kan nu tænkes bygget paa to Maader: som et Dobbelt salt af eddikesurt Kvægsølvteilde med et Salt dannet af Malonsyreæther ved Substitution af begge dennes Methylenbrintatomer med et Kvægsølvatom, altsaa

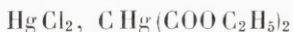


eller som en Malonsyreæther, hvori to Kvægsølvatomer ere indgaaede i Stedet for de to Methylenbrintatomer og samtidig ere forbundne med to Eddikesyreester, altsaa



At Forbindelsen overhovedet er et Acetat, fremgaar nu ikke blot af den kvantitative Analyse, men ogsaa af andre Forhold. Saaledes giver den ved Overhældning med kold 10-procentholdig Svovlsyre straks en stærk Lugt af Eddikesyre, og ved Destillation med svag Svovlsyre faas et surt reagerende Destillat, som efter Neutralisation med Kalciumkarbonat giver en intensiv rød Farve ved Tilsætning af en svag Jernkloridopløsning. At disse Reaktionen ikke, som tænkeligt jo var, skyldes det, at Forbindelsen er en Malonsyreforbindelse og som saadan kan spaltes under Dannelse af Eddikesyre, fremgaar af, at den svovlsure Opløsning ved Tilsætning af Klorammonium udskiller et Klorid, afledet af den ovenfor beskrevne Forbindelse ved Erstatning af de to Eddikesyreester med to Kloratomer, altsaa dannet ved simpel Dobbeltkomposition. Klorforbindelsen udskilles som et hvidt,

tungtopløseligt, mikrokrystallinsk Bundfald, der efter Vaskning med Vand og Tørring ved 98° har Sammensætningen $C_7H_{10}O_4Hg_2Cl_2$, altsaa Bygningen



eller



Den kvantitative Analyse af Stoffet gav nemlig følgende Resultater:

0,2351 Gram Substans gav 0,1160 Gram CO_2 og 0,0342 Gram H_2O , det er 13,46 % CO_2 og 1,62 % H_2O .

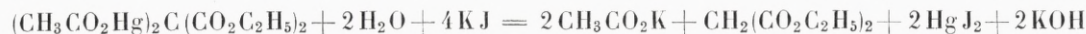
0,4451 Gram Substans ophededes med tørt Natriumkarbonat; ved Titration efter Volhard brugtes 14,6 Ccm. Sølvnitratopløsning, hvoraf 100 Ccm. indeholdt 1,0203 Gram Sølv; Resultat: 11,01 % Cl.

0,3611 Gram Substans opløstes i Saltsyre og fældedes med Svovlbrinte; herved udskiltes 0,2598 Gram HgS , svarende til 62,02 % Hg. Denne Mængde er betydelig lavere end den beregnede; Filtratet var dog klart og holdt sig klart ved Henstand til næste Dag; ikke heller gav det, efter Bortkogning af Svovlbrinten, Bundfald med Tinforklor.

$C_7H_{10}O_4Hg_2Cl_2$	Beregnet:	Fundet:
C ₇ 84,0	13,34	13,46
H ₁₀ 10,1	1,60	1,62
Hg ₂ 400,6	63,63	62,02
Cl ₂ 70,9	11,26	11,01
O ₄ 64,0	10,17	
629,6	100,00	

Lader man derimod en større Mængde Klorammonium eller Klornatrium indvirke paa Acetatet, da sønderdeles det, og Væsken kommer til at reagere alkalisk. Paa samme Maade foregaar Sønderdelingen med Jodkalium. En Titration af den frigjorte Alkalimængde gav følgende Resultat:

0,1545 Gram Substans opløst i en vandig Opløsning af Jodkalium brugte 8,0 Ccm. 0,05056 normal Svovlsyre til Neutralisation. Paa 1 Molekule af Acetatet bliver dette 1,92 Æquivalenter. Reaktionsligningen



fordrer, at der skal frigøres 2 Æquivalenter Alkali. Man maa ved denne Forbindelse, da den er en sammensat Ætherart, passe paa ved Tilsætning af den titrerede Syre at holde Væsken ganske svagt alkalisk; ellers foregaar der en Forsæbning, saa at man finder en mindre Alkalimængde end den, der svarer til den anførte Reaktionsligning. Endvidere maa Titrationen foretages i Kulden. Acetatet opløses ikke pludselig i Jodkaliumopløsningen, men Reaktionen maa dog betragtes som foregaende momentant.

I Svovlsyre opløses Acetatet temmelig let især ved svag Opvarmning; overhældes Acetatet med 10 0/0-holdig, kold Svovlsyre i ikke for rigelig Mængde, da dannes der et hvidt Sulfat, og Væsken kommer til at lugte stærkt af Eddikesyre. Efter Tørring over Klorkalcium indeholdt Sulfatet 14,10 0/0 SO_4 (0,4802 Gram Substans gav 0,1646 Gram BaSO_4). For $\text{SO}_4\text{Hg}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beregnes 14,66 0/0 SO_4 . Overfor Jodkalium forholder Sulfatet sig som Acetatet.

I Natronlud opløses Acetatet ikke eller kun vanskeligt, da det ikke let vædes af vandige Væsker. Der udskilles i hvert Fald ikke Kvægsølvteilde, hvilket viser, at Acetatet ikke godt kan være et Dobbeltsalt. Opløsningen af Acetatet i Svovlsyre fældes ikke af Overskud af Natron; med Kaliumplatinchlorure giver den et rødbrunt Bundfald.

Acetatet er opløseligt i Methylalkohol og Æthylalkohol og kan omkrystalliseres af disse Opløsningsmidler.

10. Malonsyre.

I det foregaaende har jeg vist, at malonsurt Æthyl ved Indvirkning af Merkurid-acetat ombytter begge sine Brintatomer med Metal. Forsøg, ved hvilke jeg har ladet fri Malonsyre indvirke paa Merkuridsulfatopløsningen, gav det interessante Resultat, at den Bevægelighed, der er ejendommelig for Methylengruppens Brintatomer i Malonsyreætheren, genfindes hos de samme Brintatomer i den fri Malonsyre.

Til den simplest sammensatte af de Kvægsølvmalonsyreforbindelser, jeg har fremstillet, er jeg kommen paa følgende Maade:

1,5 Gram Malonsyre opløstes i 8 Ccm. Vand, og Opløsningen blev i Kulden sat til 40 Ccm. af den sædvanlige Merkuridsulfatopløsning. Der anvendtes saaledes 1 Molekule Malonsyre paa omtrent 3 Atomer Kvægsølv. Blandingen stod nogen Tid hen, uden at der kom Bundfald selv ved Omrøring; men da den blev opvarmet ganske svagt, begyndte der meget snart at udskille sig et hvidt, mikrokrystallinsk Bundfald. Dette blev frafiltreret paa et Planfilter under Sugning, og da der ved dette Forsøg var anvendt mere end 2 Atomer Kvægsølv paa 1 Molekule Malonsyre, blev Bundfaldet først vasket nogle Gange med kold, stærkt fortyndet Svovlsyre og først derpaa med destilleret Vand og med absolut Alkohol. Udbyttet af lufttørt Præparat var $6\frac{1}{2}$ Gram.

Analysen viste, at Stoffet indeholdt organisk Substans, Kvægsølv og lidt Svovlsyre. En Gentagelse af Forsøget med omtrent samme Mængdeforhold mellem Malonsyre og Kvægsølv viste, at Forbindelsen ikke kan vaskes fri for Svovlsyre, skønt denne, som det fremgaar af Analyserne, maa betragtes som en «Urenhed». Imidlertid faar dette sin naturlige Forklaring deri, at Forbindelsen er det indre Salt af et Molekule, der samtidig er Syre og Base.

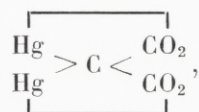
Den kvantitative Undersøgelse gav følgende Resultater:

0,6314 Gram Substans gav 0,0237 Gram BaSO_4 , det er 1,54 % SO_4 .

0,5303 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,1305 Gram CO_2 og 0,0345 Gram H_2O , det er 6,71 % C og 0,73 % H, beregnet paa svovlsyrefri Substans: 6,82 % C 0,74 % H.

0,6335 Gram Substans gav 0,5236 Gram HgS , det er 71,25 % Hg, beregnet paa svovlsyrefri Substans 72,36 % Hg.

Disse Tal vise, at Forbindelsen indeholder meget nær 3 Atomer Kulstof paa 2 Atomer Kvægsølv, saa at der altsaa foreligger en Dikvægsølvmalonsyreforbindelse, men Svovlsyremængden er for ringe til, at Forbindelsen kan være et Sulfat. De for det svovlsyrefri Præparat beregnede Procentmængder stemme overens med de Mængder, der beregnes for Formlen $\text{C}_3\text{Hg}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$, hvorefter Forbindelsen bliver ganske analog med den af Malonsyreætheren fremstillede Kvægsølvforbindelse, altsaa



idet den som samtidig Syre og Base maa optræde som indre Anhydrid.

$\text{C}_3\text{Hg}_2\text{O}_4, 3\text{H}_2\text{O}$	Beregnet:	Fundet:
C ₃ 36	6,49	6,82
H ₆ 6	1,08	0,74
Hg ₂ 400,6	72,23	72,36
O ₇ 112	20,20	
554,6	100,00	

Af Forbindelsens kvalitative Egenskaber skulle følgende fremhæves:

Natronlud og Kalilud opløser den fuldstændig; med Klorammonium give disse Opløsninger Bundfald af Kvægsølvamidklorid, med Svovlammonium udskille de Kvægsølvulfid.

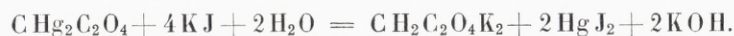
Ammoniakvand opløser den kun delvis. Af en Opløsning af kulsurt Natron opløses den fuldstændig, og i denne Opløsning iltes den meget let af en svag Opløsning af manganoversurt Kali under samtidig Udskillelse af Manganilter. Iltningen finder allerede Sted ved almindelig Temperatur, men fremskyndes dog betydeligt ved svag Opvarmning. I denne Henseende adskiller Dikvægsølvmalonsyren sig skarpt fra selve Malonsyren, hvis Opløsning i kulsurt Natron ikke reducerer Kaliumpermanganat selv ved nogen Tids Kogning dermed.

Klorammoniumopløsning opløser Forbindelsen klart, og Opløsningen reagerer alkalisk. Ved Tilsætning af Ammoniak giver den en Udskillelse af Kvægsølvamidklorid.

Jodkaliumopløsning opløser ligeledes Forbindelsen klart, og Opløsningen reagerer alkalisk.

0,3628 Gram Substans brugte efter Sønderdeling med Jodkalium i Kulden 21,5 Ccm. 0,05056-normal Svovlsyre. Med Korrektion for den tilstedeværende Svovlsyre bliver dette 0,93 Æquivalenter paa 1 Atom Kvægsølv.

Reaktionen maa derfor antages at forløbe analogt med den for Dikvægsølvmalonsyreætheren paaviste Maade, nemlig efter Reaktionskemaet



Jeg har ogsaa forsøgt at lade omtrent lige Atomer Kvægsølv og Molekuler Malonsyre indvirke paa hinanden, og er derved kommet til følgende Resultater.

Til 50 Ccm. af Merkuridsulfatopløsningen blev der ved almindelig Temperatur sat en Opløsning af 6 Gram Malonsyre i 30 Ccm. Vand. Der udskilte sig derved efter faa Sekunders Forløb et hvidt Krystalmel, som efter kort Tids Henstand frafiltreredes paa Planfilter og vaskedes svovlsyrefrit med Vand. Derpaa vaskedes det ud med absolut Alkohol og tørredes i Luften. Udbyttet af lufttørt Præparat er ifølge gentagne Forsøg 10—11 Gram.

Præparatet er svovlsyrefrit, naar der arbejdes med de her angivne Mængder. Ved et Forsøg, der anstilledes i betydelig større Maalestok, fik jeg derimod et Præparat, hvori Svovlsyren vel ikke lod sig paavise paa almindelig Maade i en mindre Prøve af Præparatet, men som ved et Forsøg, ved hvilket den i 20 Gram tilstedeværende Mængde Svovlsyre koncentreredes til en enkelt Reaktion, viste sig at indeholde lidt Svovlsyre.

Den kvantitative Undersøgelse gav følgende Resultater:

0,4534 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,1254 Gram CO_2 og 0,0413 Gram H_2O , det er 7,20 % C og 1,01 % H.

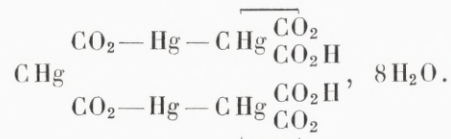
0,2733 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,0738 Gram CO_2 og 0,0313 Gram H_2O , det er 7,37 % C og 1,27 % H.

0,4398 Gram Substans gav 0,3536 Gram HgS, det 69,31 % Hg.

Disse Tal, ifølge hvilke Præparatet meget nær indeholder 9 Atomer Kvægsølv, svare til Sammensætningen $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Hg}_5\text{O}_{20}$.

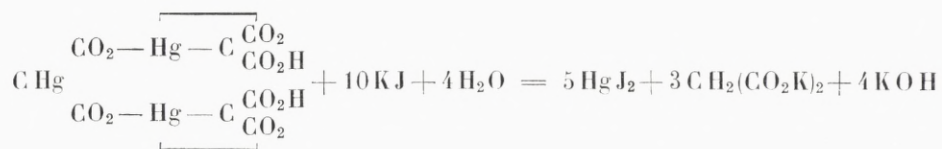
$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Hg}_5\text{O}_{20}$	Beregnet:	Fundet:	
C ₉ 108	7,46	7,20	7,37
H ₁₈ 18,2	1,26	1,07	1,27
Hg ₅ 1001,5	69,18	69,31	
O ₂₀ 320	22,10		
1447,7	100,00		

Det bliver herefter og efter det, der nedenfor meddeles, at antage, at Forbindelsen er et Salt af en Monokvægsølvmalonsyre $\text{CHg}(\text{CO}_2\text{H})_2$ med Dikvægsølvmalonsyren, saa at dens Formel bliver



Efter denne Konstitutionsformel skal Molekulet indeholde to basiske Brintatomer. At dette er Tilfældet, bekræftedes da ogsaa ved en Titration med Natron. 0,4966 Gram Substans overhældtes med kogende Vand, og der tilsattes lidt Fenoltaleinopløsning. Til den varme Blanding blev derpaa langsomt sat titreret Natronopløsning, idet Bundfaldet stadig omrørtes i Væsken og knustes med en Spatel. Da Blandingen viste tydelig og blivende alkalisk Reaktion, blev den gjort svagt sur med titreret Svovlsyre og derpaa, efter kort Tids Kogning for at uddrive Kulsyren, atter alkalisk med lidt Natronlud. Den til Kvægsølvmalonsyreforbindelsens Mætning forbrugte Mængde Natron fandtes da at være svarende til 18,6 Ccm. 0,05056-normal Syre. Heraf beregnes da, idet Stoffets Kulstofindhold som fundet sættes til 7,29 %, at der paa 9 Atomer Kulstof er brugt 1,98 Æquivalenter Natron, medens den angivne Konstitutionsformel kræver, at der skal bruges 2 Æquivalenter, en Overensstemmelse, der yder Formlen en væsentlig og betydelig Støtte.

I alle sine kvalitative Egenskaber synes den her beskrevne Forbindelse iøvrigt at stemme fuldkommen overens med Dikvægsølvmalonsyren, saa at der i den Henseende kan henvises til, hvad der er anført om denne. Kun Forholdet overfor Jodkalium skal omtales nærmere. Heraf spalttes Forbindelsen fuldstændig, og Reaktionskemaet

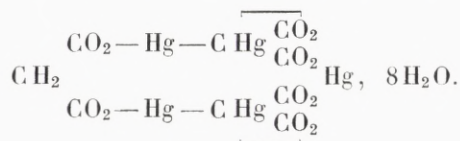


viser, at der skal frigøres 4 Æquivalenter Alkali paa 9 Atomer Kulstof. Experimentet bekræftede fuldstændig dette.

0,4414 Gram Substans brugte efter Sønderdeling med Jodkalium (i Kulden) til Neutralisation 23,5 Ccm. 0,05056-normal Svovlsyre, hvilket, beregnet paa 7,29 % C, bliver 3,99 Æquivalenter paa 9 Kulstofatomer.

Ved et saa stort Molekule, som det foreliggende, er det i Reglen muligt at opstille forskellige Formler, som kunne give samme empiriske Formel, og skønt den antagne Konstitutionsformel, saa vidt jeg kan se, er støttet af Kendsgerninger, maa ogsaa andre eventuelle Muligheder tages i Betragtning. Særlig synes da en Konstitutionsformel, hvori

Forbindelsen opfattes som et malonsurt Salt og Dikvægsølvmalonsyren, at fortjene Opmærksomhed. En saadan maa, for at passe med den empiriske Formel, have Bygningen



Denne Konstitution vilde dog være i Strid med forskellige Egenskaber hos Forbindelsen. For det første er denne opløselig i Alkalier uden at der udskilles Kvægsølvilte. For det andet er den en tobasisk Syre, medens ovenstaaende Formel ingen basiske Brintatomer indeholde. Imod den første Indvending kan det vel fremføres, at Kvægsølvet ikke behøver at udskilles med Alkalier, imod den sidste, at de to til Kvægsølv bundne Syreæquivalenter maaske reagere ved Titringen. Men begge disse Ting kunne selvfølgelig ikke gøres gældende samtidig, saa at den sidst anførte Formel altsaa ikke kan være den rigtige; og andre Konstitutionsformler, som muligen lade sig opstille, maa, saa vidt jeg kan se, strande paa det samme Forhold.

Til Gunst for den Konstitution, jeg har ment at maatte give Forbindelsen, og imod enhver Formel, der lader den indeholde en Malonsyrerest, taler det da ogsaa, at jeg ikke med kogende Barytvand har kunnet fraspalte Malonsyre. Opløsningen indeholdt ikke Kvægsølv og gav, efter at Baryumhydroxydet var fældet med Kulsyre som Baryumkarbonat, med Svovlsyre kun Reaktion for et yderst ringe Spor af Baryt.

Om denne Kvægsølvmalonsyreforbindelse skal jeg endnu kun omtale, at den let affarver vinaandig Jodopløsning og ogsaa affarver Jod sammen med Vand. Herved dannes Kvægsølvjodid og en organisk Syre, som det ved en temmelig besværlig Behandling, hvis Enkeltheder ere uden Interesse, lykkedes mig at isolere i Form af Baryumsalt, der syntes at være mesoxalsur Baryt, idet det indeholdt 50,27 % Ba og 12,61 % C, medens mesoxalsur Baryt skal indeholde 50,63 % Ba og 13,26 % C. At det ikke kunde være malonsur Baryt, fremgik af, at det gav et Sølvspejl ved Opvarmning med ammoniakalsk Sølvnitrat, idet Malonsyre ikke fremkalder nogen Reaktion i denne Væske, medens Mesoxalsyre skal give Reaktionen.

Det vilde have Interesse at faa fremstillet Monokvægsølvmalonsyren, men dette er ikke lykkedes mig. Ved Indvirkning af et stort Overskud af Malonsyre paa Merkuridsulfat, nemlig 2 Molekuler Malonsyre paa omtrent 1 Atom Kvægsølv, dannedes der derimod en ny Forbindelse af Monokvægsølvmalonsyren med Dikvægsølvmalonsyren. Forsøget udførtes paa følgende Maade:

6 Gram Malonsyre opløstes i 30 Ccm. Vand, og den kolde Opløsning blev derpaa sat til 25 Ccm. af Merkuridsulfatopløsningen. Blandingen forblev klar selv efter nogen

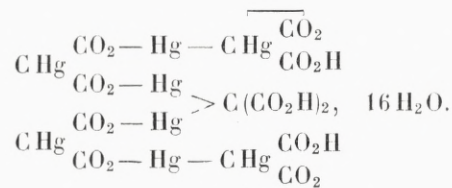
Tids Omrøring; men da den opvarmedes svagt, begyndte der snart at udskille sig et hvidt, mikrokrySTALLINSK Bundfald, der var saa fyldigt, at hele Blandingen hurtig stivnede til en geleagtig Masse. Allerede ved sine rent ydre Egenskaber viste Bundfaldet sig ganske forskelligt fra de to foregaaende Kvægsølvmalonsyreforbindelser. Det filtreredes fra paa et Planfilter under Sugning og vaskedes svovlsyrefrit med Vand. Derpaa blev det vasket med Alkohol og suget godt af. Under disse Vaskninger samlede det sig til et ret vægtfyldigt Bundfald, som efter Tørring vejede omtrent 4 Gram. Det indeholdt ikke Svovlsyre.

Analysen gav følgende Resultater:

0,4358 Gram Substans gav ved Forbrænding 0,1223 Gram CO₂ og 0,0528 Gram H₂O, det er 7,65 % C og 1,35 % H.

0,4603 Gram Substans gav 0,3550 Gram HgS, det er 66,48 % Hg.

Herefter indeholder Forbindelsen 15 Kulstofatomer paa 8 Kvægsølvatomer, og dens Konstitution lader sig forklare ganske simpelt i Analogi med den foregaaendes ved Formlen



C ₁₅ H ₃₆ Hg ₈ O ₃₆	Beregnet:	Fundet:
C ₁₅ 180,0	7,53	7,65
H ₃₆ 36,4	1,59	1,35
Hg ₈ 1602,4	66,31	66,48
O ₃₆ 576,0	24,57	
2394,8	100,00	

Forbindelsen er i kvalitativ Henseende fuldstændig overensstemmende med de to foregaaende. Af Jodkalium og Vand spaltes den ogsaa analogt med disse. Den anførte Konstitutionsformel fordrer, at der herved — foruden 5 Molekuler Kaliummalonat og 8 Molekuler Kvægsølvjodid — skal dannes 6 Æquivalenter Alkali, naar et Molekule spaltes paa den anførte Maade. Forsøget gav følgende Resultat:

0,2657 Gram brugte, efter i Kulden at være sønderdelt med Overskud af Jodkaliumopløsning, til Neutralisation 12,9 Ccm. 0,05056-normal Svovlsyre, det er, beregnet efter 7,65 % C, 5,9 Æquivalenter paa et Molekule.

II. Æthylmalonsyre og æthylmalonsurt Æthyl.

Efter at Malonsyrens Forhold til Merkuridsulfatopløsningen var undersøgt, havde det Interesse at se, om Æthylmalonsyren reagerede paa samme Maade. Det viste sig ikke at være Tilfældet, idet Merkuridsulfatopløsningen ikke fældedes af en vandig Opløsning af Æthylmalonsyre.

0,5 Gram Æthylmalonsyre opløstes i 2,5 Gram Vand. Opløsningen blandedes sammen med en Opløsning af 1 Gram Kvægsølvteilde i 4 Ccm. Vand og 1 Ccm. koncentreret Svovlsyre. Der fremkom herved intet Bundfald selv ved 5 Timers Henstand under hyppig Omrøring. Opløsningen fældedes derfor med 3—4 Rumfang absolut Alkohol. Herved udskiltes et hvidt Bundfald, som straks bragtes paa et Planfilter, men som meget hurtig blev gult. Ogsaa Moderluden gav ved yderligere Tilsætning af Alkohol et gult Bundfald. Det gule Bundfald var næsten klart opløseligt i Saltsyre og gav i denne Opløsning Reaktion for Kvægsølv og for Svovlsyre. Efter at det var vasket med Alkohol og derpaa med Vand, til Vaskevandet var svovlsyrefrit, blev det tørret i Luften og derpaa analyseret.

Analysen udførtes paa den Maade, at Stoffet behandlede i Varmen med svag Salt- syre. Herved dannedes en noget uklar Opløsning, hvis Uklarhed uden Tvivl skyldtes lidt Kalomel, hidrørende fra det organiske Stofs reducerende Indvirkning paa Merkuridsulfatet. Det filtreredes ikke fra, da det var uden Betydning for Svovlsyrebestemmelsen, som udførtes ved Fældning med Klorbaryum. I Filtratet fra Baryumsulfatet bestemte det tilstedeværende Kvægsølvteilde ved Fældning med Svovlbrinte.

0,4815 Gram Substans gav 0,1563 Gram BaSO_4 og 0,4519 Gram HgS.

Dette svarer til 13,35 % SO_4 og 80,90 % Hg, hvorefter Forholdet Hg: SO_4 bliver 2,9. Omregnes derfor de fundne Tal til Procent HgO og SO_3 , ses det, at Forbindelsen er det sædvanlige anhydrobasiske Merkuridsulfat:

	3 HgO, SO_3	Beregnet:	Fundet:
	3 HgO 648,9	89,02	87,37
	SO_3 80,0	10,98	11,28

At Kvægsølv mængden findes for lavt, hidrører fra, at noget Kvægsølv var frafiltreret som Kalomel. Fra Tilstedeværelsen af Merkurosalt kan det ogsaa hidrøre, at Svovlsyremængden findes noget for høj.

I hvert Fald viser Analysen, at der paa den anførte Maade kan dannes anhydrobasisk Merkuridsulfat.

Overensstemmende med, at Æthylmalonsyren ingen Kvægsølvforbindelse med Kvægsølv bundet til Kulstof dannede, er det, at heller ikke dens Æthylæther reagerede under

Dannelse af saadanne Forbindelser, hverken med Merkuridsulfat eller med Merkuridacetat. Baade ved almindelig Temperatur og under Opvarmning har jeg søgt at lade Stofferne indvirke paa hinanden, men uden Resultat.

12. Acetone.

Denigés¹⁾ har fundet, at man ved Indvirkning af en svag (højest 0,1 0/0-holdig) vandig Opløsning af Acetone paa det lige Rumfang af en Opløsning af 5 Gram Kvægsølv- ilte i 20 Ccm. koncentreret Svovlsyre og 100 Ccm. Vand faar udskilt en hvid, næsten uop- løselig Forbindelse, som han tilskriver S sammensætningen $[2\text{HgSO}_4, 3\text{HgO}]_3 4\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, naar den er tørret ved 100°. Denigés angiver endvidere, at Forbindelsen efter længere Tids Tørring ved 110° har S sammensætningen $2\text{HgSO}_4, 3\text{HgO}, \text{CO}(\text{CH}_3)_2$. Denigés angiver dog kun Analyse for det sidste Præparats Vedkommende.

Oppenheimer²⁾ har gentaget Denigés Forsøg og fundet, at det ved 100° tørrede Præparat ikke ved Ophedning til 110° i længere Tid undergaar en Vægtforandring, der paa nogen Maade kan svare til den af Denigés angivne Forandring i S sammensætningen. End- videre har Oppenheimer ved Analyse godtgjort, at det ved 100° tørrede Præparat i sin S sammensætning nærmest svarer til den sidste Formel.

Endelig har jeg nu undersøgt Indvirkningen af Overskud af Acetone i langt større Koncentration paa Denigés' Reagens og har ogsaa paa den Maade faaet dannet et hvidt, krystallinsk Bundfald, der efter Tørring ved 96° havde S sammensætningen $2\text{HgSO}_4, 3\text{HgO}, \text{CO}(\text{CH}_3)_2$. Forsøget udførtes paa den Maade, at der til en Opløsning af 5 Gram Kvægsølv- tveilte i 20 Ccm. koncentreret Svovlsyre og 100 Ccm. Vand blev sat en Opløsning af 5 Ccm. Acetone i 125 Ccm. Vand. Blandingen kogtes nogen Tid, og der udskiltes da efterhaanden et hvidt Bundfald, som frafiltreredes, medens Væsken endnu var varm, vaskedes med Vand og Alkohol og tørredes ved 96°. Efter Tørring havde Bundfaldet en ganske svagt gullig Farve. Udbyttet var omtrent 3 Gram. Moderluden gav mere Bundfald ved Henstand.

Analysen af det ved 96° tørrede Præparat gav følgende Resultater:

0,4870 Gram Substans gav 0,0561 Gram CO_2 og 0,0182 Gram H_2O , det er 3,14 0/0 C og 0,43 0/0 H.

0,5504 Gram Substans gav 0,1964 Gram BaSO_4 og 0,4956 Gram HgS , det er 14,69 0/0 SO_4 og 77,62 0/0 Hg.

¹⁾ Comptes rendus **126**, 1868 og **127**, 963.

²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **32**, 986.

En Sammenstilling af Analyseresultaterne viser Præparaternes Identitet:

2 Hg SO ₄ , 3 Hg O, CO (CH ₃) ₂		Beregnet:	Denigés.	Fundet: Oppenheimer.	Bilmann.
C ₃	36	2,77	2,96	3,39	3,14
H ₆	6	0,46	0,54	0,536	0,43
Hg ₅	1001,5	77,06	76,72	76,59	77,62
2 SO ₄	192	14,78	14,85 ¹⁾	14,94 ¹⁾	14,69
O ₄	64	4,93			
	<u>1299,5</u>	<u>100,00</u>			

Forbindelsen sønderdeles ikke af Natronlud under Udskillelse af Kvægsølvteille. Selv ved Kogning dermed bliver den kun svagt gullig.

Forbindelsen sønderdeles af Jodkalium, idet Væsken bliver alkalisk. Sønderdelingen foregaar temmelig hurtig, men ikke momentant, formodentlig paa Grund af Acetoneforbindelsens Uopløselighed. Ogsaa Klornatrium sønderdeler den langsomt allerede ved almindelig Temperatur.

Ogsaa ved Indvirkning af Acetone paa en mere koncentreret Merkuridsulfatopløsning kan man faa Bundfald. Jeg prøvede saaledes at sætte 10 Ccm. Acetone til 25 Ccm. af den Merkuridsulfatopløsning, jeg plejer at benytte. Der kom ikke Bundfald, og en Prøve af Opløsningen gav med Alkohol det gule, anhydrobasiske Merkuridsulfat. Jeg opvarmede derfor Blandingen kort Tid til Kogning, og en afkølet Prøve gav nu med Alkohol et rent hvidt Bundfald. Resten af Opløsningen stod da hen et Par Døgn og udskilte derved godt 3 Gram af et hvidt, krystallinsk Stof, som frafiltreredes og vaskedes med Vand og Alkohol.

Analysen af Præparatet, tørret ved 96°, gav følgende Resultater:

0,6186 Gram Substans gav 0,0931 Gram CO₂ og 0,0333 Gram H₂O, det er 4,01 % C og 0,60 % H.

0,6541 Gram Substans gav 0,2641 Gram BaSO₄ og 0,5698 Gram HgS, det er 16,61 % SO₄ og 75,09 % Hg.

Heraf fremgaar, at der er 2,17 Atomer Kvægsølv og 1,93 Atomer Kulstof paa 1 SO₄-Gruppe. Den Formel, der nærmest kommer til at svare hertil, er



idet det dog af Analysen fremgaar, at Molekulet har afgivet noget Svovlsyre.

¹⁾ Denigés og Oppenheimer angive ikke SO₄, men H₂SO₄, henholdsvis 15,15 og 15,24 %.

5 Hg SO ₄ , 5 Hg O, 3 CO (CH ₃) ₂		Beregnet:	Fundet:
C ₉	108	3,95	4,01
H ₁₈	18	0,66	0,60
Hg ₁₀	2003	73,19	75,09
5 SO ₄	480	17,52	16,61
O ₈	128	4,68	
	2737	100,00	

Overfor Jodkaliumopløsning, Klornatriumopløsning og Natronlud forholder denne Acetoneforbindelse sig ganske som den foregaaende.

13. Aceteddikeæther.

K. A. Hofmann¹⁾ har vist, at man ved Indvirkning af Aceteddikeæther paa en meget fortyndet Merkuridnitratopløsning og ved lav Temperatur efterhaanden faar udskilt et hvidt Bundfald, hvis Sammensætning svarer til Formlen CH₃.CO.CHg.CO₂C₂H₅, altsaa det normale Salt af Aceteddikeætheren, medens man under andre Forhold synes at faa dannet Blandinger. Forbindelsen (CH₃.CO.CH.CO₂C₂H₅)₂Hg har Lippmann²⁾ fremstillet ved Indvirkning af Kvægsølvklorid paa Natriumaceteddikeæther.

Jeg har nu undersøgt Indvirkningen af Aceteddikeætheren paa Merkuridsulfatopløsningen og fundet, at den her synes at reagere analogt med Acetone, altsaa som en Keton.

Til 25 Ccm. Merkuridsulfatopløsning, som var opvarmet svagt, blev der sat 7 Ccm. Aceteddikeæther, og de to Væsker rystedes godt sammen. Opløsningen blev efter nogen Tids Forløb fældet med 200 Ccm. Alkohol; derved udskiltes et hvidt, slimet Bundfald, som efter nogen Tids Henstand samlede sig og antog en saadan Form, at det lod sig frafiltrere paa Planfilter. Det vaskedes med absolut Alkohol og med Æther og tørredes endelig i Luften. Udbyttet var ca. 6 Gram af et tilsyneladende amorft, hvidt eller maaske svagt gulligt Pulver.

Analysen gav følgende Resultater:

0,3632 Gram Substans gav 0,1181 Gram CO₂ og 0,0567 Gram H₂O, det er 8,88 % C og 1,58 % H.

0,5464 Gram Substans gav 0,1520 Gram BaSO₄, det er 11,45 % SO₄.

0,7755 Gram Substans gav 0,5802 Gram HgS, det er 64,43 % Hg.

0,5640 Gram Substans afgav ved Tørring ved 96° 0,0284 Gram Vand, det er 5,04 %.

¹⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **31**, 2215.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1869, 29.

Den Formel, hvorpaa disse Tal bedst synes at passe, er $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, 3HgO , 2HgSO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$.

$2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, 3HgO , 2HgSO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$	Beregnet:	Fundet:
C_{12} 144	9,15	8,88
H_{28} 28,3	1,80	1,58
Hg_5 1001,1	63,63	64,43
2SO_4 192	12,20	11,45
O_{13} 208	13,22	
1573,4	100,00	

$4\text{H}_2\text{O}$ svarer til 4,58 %, fundet Tørringstab: 5,04.

Forbindelsen er opløselig i Syrer, ogsaa i Saltsyre, saa at den altsaa ikke indeholder Kvægsølvforilte. I Alkalier opløses den kun delvis.

For at undersøge, om Aceteddikeætheren overfor Kvægsølvacetat reagerede paa lignende Maade eller maaske analogt med Malonsyreætheren (se foran) satte jeg 7 Gram Aceteddikeæther til en Opløsning af 20 Gram Merkuridacetat i 100 Gram Vand. Ved almindelig Temperatur fremkom der langsomt et meget fyldigt Bundfald, ved Opvarmning til 30° udskiltes Bundfaldet derimod langt hurtigere. Ifølge Analysen maa Bundfaldet imidlertid være en Blanding.

0,4820 Gram Substans gav 0,4094 Gram CO_2 og 0,1325 Gram H_2O , det er 23,06 % C og 3,05 % H.

0,5020 Gram Substans gav 0,3295 Gram HgS , det er 56,58 % Hg.

Herefter findes der 6,8 Atomer Kulstof paa 1 Atom Kvægsølv, hvilket ikke kan passe paa nogen simpel Sammensætning, men dog tyder paa, at Bundfaldet i en væsentlig Grad bestaar af Aceteddikeætherens Kvægsølvsalt. Forsøg paa at rense Bundfaldet strandede paa dets Uopløselighed i indifferente Opløsningsmidler og dets Ubestandighed overfor kraftigere virkende Reagenser. Ved Opvarmning med Svovlsyre udvikles rigelige Mængder Kulsyre under stærk Brusning.

Af Æthylaceteddikeæther¹⁾ har jeg ikke kunnet danne nogen Kvægsølvforbindelse.

¹⁾ Til Fremstilling af Æthylaceteddikeæther og Æthylmalonsyreæther bruges i Almindelighed Jodæthyl. Imidlertid lader Synthesen sig lige saa vel udføre med Bromæthyl, der jo er langt billigere at arbejde med. Jeg har prøvet det for længere Tid siden og fundet, at med Bromæthyl vandtes af

200 Gram Aceteddikeæther.....	150 Gram Æthylaceteddikeæther	= 61,7 % af Theorien.
80 — — — — —	68 — — — — —	= 70 % — — —
150 — Æthylaceteddikeæther...	120 — Diethylaceteddikeæther	= 67,9 % — — —

Siden er Bromæthyl stadig benyttet i Laboratoriet saavel ved Aceteddikeæther- som ved Malonsyreæthersynteser og altid med godt Resultat.

14. Acetylacetone.

Sættes 1,3 Diketonen Acetylacetone til en vandig Opløsning af Merkuridacetat, da faas ikke Bundfald, med mindre Acetylacetonen tilsættes i Overskud. De derved fældede, hvide Bundfald ere Blandinger af vekslende Sammensætning.

1°. 5 Gram Merkuridacetat i 25 Ccm. koldt Vand fældedes med 5 Ccm. Acetylacetone. Der kom et gulligt Bundfald, som blev hvidt ved Behandling med Alkohol. Det filtreredes fra, vaskedes med Vand og Alkohol og lufttørredes derpaa. Udbytte ca. 2 Gram.

Analysen gav følgende Resultater:

0,4390 Gram Substans gav 0,4721 Gram CO_2 og 0,1440 Gram H_2O , det er 29,33 % C og 3,6 % H.

0,2674 Gram Substans gav 0,1574 Gram HgS , det er 50,74 % Hg.

0,1841 Gram Substans brugte ved Titring med Jodkalium og Svovlsyre 15,5 Ccm. 0,05056-normal H_2SO_4 , det er 1,68 Æquivalenter paa 1 Atom Hg.

0,2249 Gram Substans brugte paa samme Maade 18,2 Ccm. Syre, det er 1,62 Æquivalenter paa 1 Atom Hg.

Forholdet mellem Kulstofatomernes og Kvægsølvatomernes Antal er 9,65.

2°. Til 15 Gram Merkuridacetat i ca. 40 Ccm. Vand blev sat 5 Ccm. Acetylacetone. Der kom ikke Bundfald. Der tilsattes yderligere 5 Ccm. Acetylacetone, og nu kom der et Bundfald, der behandlede som ovenfor. Udbytte ca. 7 Gram.

Analysen gav følgende Resultater:

0,4127 Gram Substans gav 0,4245 Gram CO_2 og 0,1232 Gram H_2O , det er 28,05 % C og 3,32 % H.

0,4605 Gram Substans gav 0,2847 Gram HgS , det er 53,29 % Hg.

0,1867 Gram Substans brugte ved Titring som ovenfor 17,3 Ccm. Syre, det er 1,76 Æquivalenter paa 1 Atom Hg.

Forholdet mellem Kulstofatomernes og Kvægsølvatomernes Antal er 8,75.

Forsøg paa at rense Præparaterne gav ikke Resultat. De sønderdeles allerede i Kulden af Klornatrium.

Det her meddelte Arbejde er udført paa den polytekniske Lærestalts kemiske Laboratorium, hvis Bestyrer, Hr. Professor, Dr. phil. S. M. Jørgensen bedes modtage min hjerteligste Tak for den Velvilje, hvormed alt for Arbejdet fornødent er stillet til min Raadighed.

København, d. 19. Februar 1901.