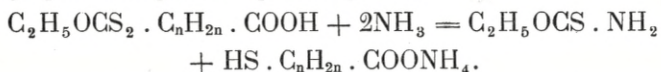


## OM FREMSTILLINGEN AF RENE THIOSYRER

AF

EINAR BIILMANN

I en tidligere Afhandling<sup>1</sup> har jeg anført en Metode til Fremstilling af Thiosyrer og Disulfidsyrer. Fremgangsmaaden er den, at der til en vandig Opløsning af en halogensubstitueret Syres Alkalisalt sættes xanthogensurt Kali i Kulden, hvorved Halogen ombyttes med Xanthogensyreresten  $C_2H_5OCS_2$ . Den saaledes dannede Xanthogenatsyre udskilles ved Frigørelse med en stærk Syre og dekomponeres af Ammoniak under Dannelse af Xanthogenamid og en Thiosyre, der altsaa indeholder Sulfhydril paa Halogenets oprindelige Plads:



I den nævnte Afhandling er undersøgt en Del saadanne Xanthogenatsyrers Fremstilling og Omdannelse til Thiosyrer (eller, som de i den paagældende Afhandling forsøgsvis ere benævnte: Merkaptosyrer), men disse sidste ere oftest omdannede til Disulfidsyrer og isolerede i denne Form; i Modsætning dertil omhandler den her foreliggende Undersøgelse især Spørgsmaalet om selve Thiosyrernes Fremstilling i analyseren Tilstand. Bearbejdelsen af Propionsyrederivaterne, der er udført i Fællesskab med Hr. H. JÄRNER, og af Smørsyrederivaterne, der er sket i Fællesskab med Hr. J. ROSENKJÆR, har først og

<sup>1</sup> Studier over organiske Svovlforbindelser, Kbhvn. 1904.

fremmest vist, at Metoden i enhver Henseende giver tilfredsstillende Resultater ogsaa ved Fremstillingen af selve Thiosyrerne, som det lod sig vente efter de Resultater, der vare opnaaede med Disulfidsyrerne og enkelte Thiosyrer i det tidligere Arbejde. Vi har vundet Thiosyrerne i Udbytte paa 74—80 % af det beregnede, som fuldstændig rene, indenfor snævre Grænser (1—2°) i Vakuum fraktionerede Præparater; en Sammenstilling af de Kogepunkter, ved hvilke Produkterne ere opsamlede, skal her gives (Meddelelser om Destillationer af disse Stoffer foreligge ikke fra anden Side):

Thioglykolsyre <sup>1</sup>	14 <sup>mm</sup>	103°—105°	(13 <sup>mm</sup>	102°,5—103°)
Thiomælkesyre	14 <sup>mm</sup>	98°,5—99°	15 <sup>mm</sup>	99°,5—101°
Thiohydrakrylsyre			15 <sup>mm</sup>	110°,5—111°,5
$\alpha$ -Thiooxisomørsyre			15 <sup>mm</sup>	100°—102°.

Om de saaledes rensede Stoffer gælder det, at de i flydende Tilstand ere fuldstændig farveløse, lidt olieagtige Væsker, og flere af disse Syrer have vi, som det vil blive vist, endog vundet i krystallinsk Tilstand. Der er ingen Tvivl om, at Stofferne her for første Gang foreligge i ren Tilstand, og det er næppe tilfældigt, at ingen af disse Syrer, skønt forlængst fremstillede af forskellige Forskere, tidligere er analyseret.

Om Analyserne maa det bemærkes, at Forbrændingerne ere udførte paa sædvanlig Maade i aabent Rør, og det vil ses, at de i en ikke ganske almindelig Grad have slaaet Stoffernes Renhed fast. Svovlbestemmelserne i Thiosyrerne ere saa vidt muligt udførte titrimetrisk; det er jo nemlig indlysende, at en jodometrisk Bestemmelse af Sulfhydrylgruppen<sup>2</sup> langt bedre er et Udtryk for det, der ønskes oplyst ved Analysen, end en almindelig Svovlbestemmelse vil være det.

Endelig er der et Forhold vedrørende Thiosyrerne, som skal berøres inden den specielle Omtale af de enkelte Stoffer.

<sup>1</sup> I „Studier o. s. v.“ Side 67 staar fejlagtigt 115 i Stedet for 105.

<sup>2</sup> Se ROSENHEIM og DAVIDSOHN: Zeitschr. für anorg. Chemie 41, 231 (1904).

Det betragtes som en for Thiosyrer fælles Reaktion, at de med et Bly salt og Natron ved Opvarmning udskille Bly sulfid; senest er dette kvalitative Forhold undersøgt af K. A. H. MÖRNER<sup>1</sup>. For at faa et foreløbigt Begreb om denne Sønderdelings kvantitative Forløb opvarmede jeg 0,1—0,2 g. Thiooxyisomørsyre, Thiooxysmørsyre og Thiomælkesyre med 5 cm<sup>3</sup> 2 %-holdig Blynitratopløsning og 5 cm<sup>3</sup> 5 %-holdig Natronlud i brintfyldte, tilsmeltede Rør. Allerede efter 1/2 Times Opvarmning i Vandbad var der et ringe, sort Bundfald, og 14 Timers yderligere Opvarmning syntes ikke at forøge Bundfaldet undtagen med Bestanddele fra Glasset, saa at det antog et graat, fnugget Udseende. Bundfaldet blev frafiltreret, udvasket og dekomponeret med Soda og Brintoverilte i Varmen; det alkaliske Filtrat gav med Saltsyre og Klorbaryum et yderst ringe Bundfald af Baryumsulfat: 0,1 g. Thiooxyisomørsyre gav f. Eks. kun 0,0093 g. BaSO<sub>4</sub>. Dette vil sige, at af ialt 0,0267 g. Svovl var kun fraspaltet 0,0013 g., skønt den tilstedeværende Mængde Bly kunde binde syv Gange saa meget. Langt lettere foregaar derimod denne Sønderdeling ved Disulfidsyrerne, og Bly saltet synes her kun at spille en underordnet Rolle, idet der allerede ved Kogning med Natron alene foregaar saadanne Sønderdelinger, at Opløsningen efter Overmætning med en Syre udskiller Bly sulfid med et Bly salt. Disse rent foreløbige Forsøg ville blive fortsatte paa en mere indgaaende Maade. Jeg skal her kun henlede Opmærksomheden paa, at det næppe er rigtigt at vente, at Disulfidsyrer overhovedet, altsaa ogsaa Cystin, skulle kunne fraspalte alt deres Svovl som Bly sulfid. En Del af Svovlet maa ventes samtidig at blive iltet under Dannelse af Svovlsyre eller en Sulfonsyre. Ved Cystin kunde man f. Eks. tænke sig, at der af 2 Mol. Cystin opstod 2 Mol. Alanin, 2 Mol. Serin, 3 Mol. Bly sulfid og 1 Mol. Sulfat, svarende til 75 % blysværtende Svovl.

<sup>1</sup> Zeitschrift für physiologische Chemie 42, 350 (1904).

## 1. Thioglykolsyre.



Fremstillingen af denne Syre af Xanthogenateddikesyre er beskrevet i „Studier over organiske Svovlforbindelser“ Side 65. Skønt Syren og en Række Salte ere undersøgte af Forskere som CARIUS<sup>1</sup> og KLASON<sup>2</sup>, er der ingen Tvivl om, at den ikke tidligere har været fremstillet i ren Tilstand, hvilket kun kan ske ved Fraktionering i Vakuum. Syrens Kogepunkt ved 29<sup>mm</sup> fandtes at være 123°. Ved 14<sup>mm</sup> have gentagne Destillationer givet Kp. 102—105°. Et under disse Forhold rektificeret Præparat analyseredes, hvilket ikke tidligere er sket med denne Syre.

0,2059 g. Substans gav 0,1972 g. CO<sup>2</sup> og 0,0836 g. H<sub>2</sub>O, det er 26,12 % C og 4,54 % H.

1,1040 g. Substans opløstes i Vand til 100 cm<sup>3</sup>. 10 cm<sup>3</sup> titreredes med 0,09708-normal Jodopløsning.

a. 10 cm<sup>3</sup> brugte 12,21 cm<sup>3</sup> Jodopløsning

b. 10 cm<sup>3</sup> — 12,22 cm<sup>3</sup> —

Det ses, at Resultaterne, der svare til 34,44 % S, ere konstante; Præparatet var destilleret umiddelbart før Titringen.

0,9449 g. af et Præparat, der i en Uge havde staaet hen i en Flaske, lukket med Korkprop, der nu og da var taget af, opløstes i Vand til 100 cm<sup>3</sup>. 20 cm<sup>3</sup> heraf titreredes med 0,1062-normal Jodopløsning.

c. 20 cm<sup>3</sup> brugte 18,47 cm<sup>3</sup> Jodopløsning.

d. 20 - — 18,50 - —

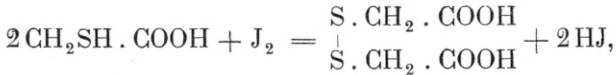
e. 20 - — 18,51 - —

Det ses, at ogsaa disse Resultater, der kun svare til 33,31 % S, ere fuldstændig konstante. Forskellen mellem Resultaterne af de to Rækker Bestemmelser skyldes jo uden

<sup>1</sup> Liebigs Annaler 124, 43 (1862).

<sup>2</sup> Liebigs Annaler 187, 113 (1877).

Tvivl en Iltning af Thioglykolsyren, hvis jodometriske Analyse sker efter Ligningen



saa at Jodforbruget vil formindskes, hvis en Del af Syren allerede er iltet med Luftens Ilt. Hvor let netop Thioglykolsyren iltes, ser man af den Hurtighed, hvormed Syren, naar den i tynde Lag er udsat for Luftens Indvirkning, omdannes til faste Skorper af den krystallinske Disulfidsyre. En saadan Iltning forklarer ogsaa, at Resultatet ved Analysen af den frisk destillerede Syre kan blive lidt for lavt, idet Syren under de Operationer, der gaar forud for Titreringen, kommer i rigelig Berøring med Luften.

Resultatet af Thioglykolsyrens Analyse bliver da, idet Rækken c—e ikke bør medtages:

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$	Beregnet:	Fundet:
$\text{C}_2$ 24,00	26,06	26,12
$\text{H}_4$ 4,04	4,39	4,54
$\text{O}_2$ 32,00	34,74	
$\text{S}$ 32,06	34,81	34,44
92,10	100,00	

I „Studier o. s. v.“, Side 67, er Fremstillingen af Thioglykolsyre sket med en Blanding af Vinaand og Ammoniakvand; imidlertid kan man ganske undgaa Tilsætningen af Vinaand og arbejde paa følgende Maade: 75 g. Xanthogenateddikesyre opløses under Afkøling i 170 cm<sup>3</sup> 25% Ammoniakvand, og Opløsningen henstilles et Døgn i en af Væsken helt fyldt, tilproppet Flaske. Paa Bunden af Flasken ligger da et Olielag, som bestaar af Xanthogenamid, og som efter Tilsætning af 150 cm<sup>3</sup> Æter skilles fra i en Skilletragt. Den vandige Opløsning bringes i en Kolbe, og Vand og Ammoniak afdestilleres, indtil den kogende Væskes Temperatur er ca. 112°. Kolbeindholdet reagerer nu surt; det gøres ammoniakalsk med lidt Ammoniakvand,

og ved Udtrækning med 70 cm<sup>3</sup> Æter fjernes den sidste Rest af Xanthogenamid. Derpaa neutraliseres med Saltsyre, der tilsættes yderligere et Par cm<sup>3</sup> stærk Saltsyre og et Par Gram Zink. Ved Henstand hermed i 12 Timer i en med Kulsyre fyldt Flaske reduceres den under de forskellige Haandteringer dannede Disulfideddikesyre atter til Thioglykolsyre. Der tilsættes 40 cm<sup>3</sup> stærk Saltsyre (Vf. 1,19) og udrystes med 100 + 50 cm<sup>3</sup> Æter, tørres med vandfrit Glaubersalt og destilleres. Ved 13<sup>mm</sup> og 102°,5—103° vandtes 28 g. Thioglykolsyre, det er 74 % af den beregnede Mængde. Syrens Vf. er 1,326 ved 17,3°.

## 2. Thiomælkesyre.



Kendskabet til Thiomælkesyren skyldes især LOVÉN's udmærkede Undersøgelse<sup>1</sup>, hvoraf det fremgaar, at SCHACHT<sup>2</sup> og BÖTTINGER<sup>3</sup> næppe har haft Syren i Hænde, at der ved Indvirkning af Kaliumsulphhydrat paa Klorpropionsyre opstaar en Blanding af Sulfidsyren og Thiomælkesyre og endelig, at denne sidste Syre nemmest lod sig fremstille ved Brintning af Disulfidsyren, der faas af Pyrodruesyre. Senest har K. A. H. MÖRNER<sup>4</sup> i Anledning af en Undersøgelse over Cystinets Spaltningprodukt anvendt LOVÉN's Metode for at skaffe sig Sammenligningsmateriale til analytisk Brug. MÖRNER angiver, at Syren er sirupøs, LOVÉN betegner den som olieagtig og tilføjer, at den kan destilleres i Vakuum, men anfører ellers intet nærmere herom.

Syren er, saa vidt det kan ses, ikke analyseret tidligere, og har, naar undtages hvad LOVÉN har faaet i Hænde ved Destillation i Vakuum, heller ikke eksisteret i ren Tilstand.

<sup>1</sup> Journal für praktische Chemie [2], 29, 366 (1884).

<sup>2</sup> Liebigs Annaler 129, 1 (1864).

<sup>3</sup> Ibid. 188, 320 (1877); 196, 103 (1879). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 804 (1876), 16, 1047 (1883).

<sup>4</sup> Zeitschrift für physiol. Chemie 42, 350 (1904).

Derimod har Lovén analyseret en Række Salte, der fuldt ud karakterisere Syren.

Den rene Syre vindes nu bedst af  $\alpha$ -Xanthogenatpropionsyre, hvis Fremstilling af  $\alpha$ -Brompropionsyre er beskrevet i „Studier over organiske Svovlforbindelser“, Side 42; i samme Arbejde er Side 71 omtalt Sønderdelingen af  $\alpha$ -Xanthogenatpropionsyre med Ammoniak med Fremstillingen af Disulfidsyren for Øje. Er Formaalet at vinde selve Thiosyren, da maa Iltninger saa vidt muligt undgaas, hvorfor man gaar frem paa følgende Maade:

62,4 g.  $\alpha$ -Xanthogenatpropionsyre opløstes i 240 cm<sup>3</sup> Alkohol og 90 cm<sup>3</sup> ca. 25-procentholdigt Ammoniakvand. Opløsningen henstilledes i en tilproppet Flaske, der var valgt af en saadan Størrelse, at den fyldtes næsten helt af Væsken, hvorved Indvirkning af Luftens Ilt næsten blev undgaaet. Efter 5 Døgns Henstand bragtes Blandingen i en Fraktionskolbe, og Vinaand og Ammoniak afdestilleredes fra et Oliebad, hvis Temperatur var ca. 110°. (Ved Fremstillingen af Disulfidsyren kan man afdampe i aaben Skaal). Den surt reagerende Rest bragtes med lidt Ammoniakvand over i en Skilletragt, og af Blandingen, der nu reagerede alkalisk, fjærnedes Xanthogenamidet ved Udrystning med 2  $\times$  50 cm<sup>3</sup> Æter. Opløsningen neutraliseredes nu med Saltsyre (ved Fremstillingen af Disulfidsyren fjærnes først Overskud af Ammoniak ved Kogning), og der tilsattes endelig et rigeligt Overskud af stærk Saltsyre, nemlig 40 cm<sup>3</sup> af Vf. 1,19. Thiomælkesyren blev nu optaget i 2  $\times$  50 cm<sup>3</sup> Æter. Fra en kulsyrefyldt Fraktionskolbe afdestilleredes nu Hovedmængden af Æteren paa Vandbad ved almindeligt Tryk, den sidste Rest tilligemed lidt Vinaand og Vand i Vakuum. Til Resten, der var en gullig Olie, blev der sat nogle porøse Skaar for at undgaa Stødning. For at opnaa en ganske jævn Kogning viste det sig dog mest virksomt at holde Fraktionskolben, der varmedes paa Traadnet, i stadig Bevægelse under Destillationen. Naar Destillationsapparatet ved en

tykvægget Slange har bevægelig Forbindelse med Vandluft-pumpen, kan man uden Vanskelighed holde Fraktionskolben i stadig svingende Bevægelse og derved bringe Væsken i en jævn Rotation. Derved undgaar man fuldstændig Stødning og opnaar en ganske jævn Destillation. Denne Fremgangsmaade er under dette Arbejde benyttet ved samtlige Destillationer i Vakuum og har i Forbindelse med de foreliggende Stoffers Renhed givet Fraktioneringer af en ikke almindelig Skarphed. I det foreliggende Tilfælde steg Kogepunktet, efter at Vinaand og Vand var gaaet bort, rask til  $99^{\circ},5$  ved  $15^{\text{mm}}$ . Trykket holdt sig konstant under Destillationen, og Temperaturen svingede op og ned mellem  $99^{\circ},5$  og  $101^{\circ}$ . Da den tilsidst hurtig steg til  $103^{\circ}$  (uden Tvivl p. G. af Dampenes Overhedning) blev Destillationen afbrudt. Tilbage i Kolben var en ringe Rest, medens Udbyttet af ren Syre var  $26,4\text{ g.}$ , hvilket er  $77\frac{1}{2}\%$  af den beregnede Mængde.

Ved et andet Forsøg viste Syren ved  $14^{\text{mm}}$  Kogepunktet  $98^{\circ},5-99^{\circ}$ .

Den saaledes vundne Syre blev analyseret dels ved Forbrænding, dels ved jodometrisk Bestemmelse af den som Sulfhydril tilstedeværende Mængde Svovl.

$0,3819\text{ g.}$  Substans gav  $0,4763\text{ g. CO}_2$  og  $0,1951\text{ g. H}_2\text{O}$ , det er  $34,01\%$  C og  $5,72\%$  H.

$0,8951\text{ g.}$  Substans opløstes til  $100\text{ cm}^3$ ;  $20\text{ cm}^3$  af denne Opløsning titreredes med  $0,1062\text{-n.}$ -Jodopløsning.

- a.  $20\text{ cm}^3$  brugte  $15,70\text{ cm}^3$  Jodopløsning
- b.  $20$  - -  $15,65$  - -

Titrationen giver altsaa fuldstændig konstante Resultater, efter hvilke den som Sulfhydril bundne Mængde Svovl bliver  $29,82\%$ .

Disse Analyseresultater vise tydelig Præparatets Renhed, idet:



$C_3H_6O_2S$	Beregnet:	Fundet:
$C_3$ 36,00	33,92	34,01
$H_6$ 6,06	5,71	5,72
$O_2$ 32,00	30,16	
$S$ 32,06	30,21	29,82
<hr/>	<hr/>	
106,12	100,00	

Den rene Syre er ved almindelig Temperatur en noget olieagtig, fuldstændig farveløs Væske med en ejendommelig, ilde Lugt, mindende om Thioglykolsyrens, men dog kendeligt forskellig fra denne Syres Lugt. Syrens Lysbrydningsevne er en saadan, at en almindelig Glasstang næsten ikke er synlig i Syren. Syrens Vægtfylde, bestemt med Westphals Vægt, fandtes ved  $17^{\circ},2$  at være 1,192; flere Decimaler kunde ikke med nogen Sikkerhed medtages paa Grund af Væskens Viskositet.

Thiomælkesyren er vel flydende ved almindelig Temperatur, men bliver ved Afkøling let fast og krystallinsk. Krystallerne smelte ved ca.  $10^{\circ}$ , men Syren maa dog afkøles flere Grader under denne Temperatur, for at Krystallisationen skal blive indledet uden Podning. Man kan altsaa uden Vanskelighed i en Kælder have Syren staaende i fast Tilstand, og det synes rimeligt, at den i denne mindre bevægelige Form er mindre modtagelig for Iltning, end den er i Væskeform.

Et Forhold vedrørende Thioglykolsyrens og Thiomælkesyrens analytiske Paavisning skal endnu omtales. K. A. H. MÖRNER fremhæver i sin ovenfor citerede Afhandling<sup>1</sup>, at ikke blot Thioglykolsyre, men ogsaa Thiomælkesyren med Jernklorid og Ammoniak giver en violet Farvereaktion; dette er ganske rigtigt, og det maa tilføjes, at denne Farvereaktion, om hvis Væsen vi endnu intet vide, synes fælles for alle Syrer af denne Art. Men ejendommeligt for Thioglykolsyren er det, at Farven her, som det angives, bliver intensivere ved

<sup>1</sup> L. c. 350.

Rystning med Luft; dette Forhold bekræftedes stadig ved en Række Forsøg, medens Thiomælkesyre i intet Tilfælde udviste denne Ejendommelighed, der altsaa er af analytisk Vigtighed for Thioglykolsyrens Paavisning.

### 3. Thiohydrakrylsyre.



Kendskabet til Thiohydrakrylsyre skyldes Arbejder af LOVÉN<sup>1</sup>, der har vist, at man ved Indvirkning af Kaliumsulfhydrat paa  $\beta$ -Jodpropionsyre faar dannet en Blanding af  $\beta$ -Sulfidpropionsyren  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$  og Thiohydrakrylsyren. Den sidste iltes let til den tungtopløselige Disulfidsyre, og af denne faas ved Brintning selve Thiosyren, der udtrækkes med Æter og ved Æterens Afdampning bliver tilbage som en ildelugtende Væske. Metoden er i den senere Tid benyttet af MÖRNER<sup>2</sup>; ogsaa FRIEDMANN<sup>3</sup> har anvendt LOVÉN's Methode, men har ikke rensat Syren ved at gaa igennem Disulfidsyren, saa at hans Udbytteangivelse bliver uden Betydning (se „Studier over organiske Svovlforbindelser“, Side 73). Ingen af disse Forskere har tilsyneladende rensat Syren ved Destillation, og Litteraturen indeholder ingen Analyse af selve Syren, hvorimod LOVÉN har analyseret nogle Derivater. Den fuldstændig rene Syre lader sig let fremstille af  $\beta$ -Xanthogenatpropionsyre; hvorledes dette Stof vindes af  $\beta$ -Jodpropionsyre og Kaliumxanthogenat er beskrevet i „Studier over organiske Svovlforbindelser“, Side 45. Omdannelsen heraf til Thiohydrakrylsyre sker paa følgende Maade:

48,5 g. raa  $\beta$ -Xanthogenatpropionsyre opløstes i en Blanding af 325 cm<sup>3</sup> Alkohol og 125 cm<sup>3</sup> 25-procentholdig Ammoniak.

<sup>1</sup> Journal f. praktische Chemie [2], 29, 376 (1884). Berichte d. deutsch. chem. Ges., 29, 1137 (1896).

<sup>2</sup> L. c. 350.

<sup>3</sup> Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, B. IV, 501 (1903).

Denne Opløsning henstod 4 Døgn i en tilproppet Flaske, der næsten helt var fyldt af Væsken. Vinaand og Ammoniak afdestilleredes nu i et Oliebad, der var varmet til 110—120°, og den surt reagerende Rest bragtes med lidt Ammoniakvand over i en Skilletragt. Heri blev Xanthogenamidet udtrukket ved Rystning med  $2 \times 50 \text{ cm}^3$  Æter. Opløsningen gjordes dernæst sur med lidt Saltsyre, og der blev endelig tilsat  $40 \text{ cm}^3$  koncentreret Saltsyre (Vf. 1,19). Da der herved udskiltes noget Klorammonium, tilsattes yderligere lidt Vand, hvorved der opstod en klar Opløsning. Af denne blev Thiohydrakrylsyren udtrukket med  $100 \text{ cm}^3$  Æter; Æteren afdestilleredes paa Vandbad, og Resten destilleredes brudt i Vakuum, idet der varmedes paa Traadnet under stadig Bevægelse af Fraktionskolben (se herom under Thiomælkesyre). Ved  $15^{\text{mm}}$  destillerede Thiohydrakrylsyren over ved  $110^{\circ},5-111^{\circ},5$ . Udbyttet var 15 g., hvilket er noget lavere end ved de andre Thiosyrer, nemlig ca. 57 % af den beregnede Mængde. Aarsagen maa sikkert dels søges i den overordentlig skarpe Fraktionering; men ogsaa den Omstændighed, at netop Thiohydrakrylsyren særlig let optager  $\text{Ht}^1$  fra Luften og derved omdannes til Disulfidsyren, er uden Tvivl medvirkende. I Overensstemmelse hermed blev der da ogsaa ved Destillationen en rigelig, villigt krystalliserende Remanens tilbage i Fraktionskolben. Udbyttet forbedres derfor ogsaa betydelig, hvis man, efter at Xanthogenamidet er fjærnet med Æter, sætter lidt Saltsyre og et Par Gram *Zinkspaaner* til den vandige Opløsning af Syrens Ammoniumsalt og lader staa hen Natten over, for derefter at tilsætte Overskud af stærk Saltsyre og saa gaa frem som ovenfor, idet man dog tørrer Æterudtrækket med vandfrit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Paa denne Maade vandtes af 40 g. raa  $\beta$ -Xanthogenatpropionsyre 17,25 g. ren, destilleret Syre, der krystalliserede ved  $16,8^{\circ}$ . Dette Udbytte svarer til 78,9 % af den beregnede Mængde.

Den rene Syre er ikke, som tidligere antaget, en Væske,

<sup>1</sup> Se Lovén, Journal f. praktische Chemie [2], 29, 377.

men derimod et hvidt, krystallinsk Legeme, der vel smelter allerede ved  $16^{\circ},8$ , men krystalliserer overordentlig villigt. Vt. var  $1,218$  ved  $20^{\circ},8$ .

Da Thiohydrakrylsyren, som alt fremhævet, ikke tidligere er analyseret og næppe heller har foreligget i analysen Tilstand, blev der foretaget Forbrænding og jodometrisk Svovlbestemmelse i det frisk destillerede Præparat.

$0,3769$  g. Substans gav  $0,4695$  g.  $\text{CO}_2$  og  $0,2015$  g.  $\text{H}_2\text{O}$ , det er  $33,97\%$  C og  $5,98\%$  H.

$1,2871$  g. Substans opløstes i Vand til  $100\text{ cm}^3$ ;  $20\text{ cm}^3$  af denne Opløsning titreredes med  $0,1062$ -normal-Jodopløsning.

- a.  $20\text{ cm}^3$  brugte  $22,84\text{ cm}^3$  Jodopløsning  
 b. 20 - —  $22,73$  - —  
 c. 20 - —  $22,80$  - —

Det ses, at Titreringerne giver ganske konstante Resultater, svarende til  $30,14\%$  S (regnet efter Middeltallet).

Disse Analyser vise Præparatets fuldstændige Renhed, idet

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$	Beregnet:	Fundet:
$\text{C}_3$ 36,00	33,92	33,97
$\text{H}_6$ 6,06	5,71	5,98
$\text{O}_2$ 32,00	30,16	
S 32,06	30,21	30,14
<hr/>	<hr/>	
106,13	100,00	

Svovlbestemmelsen antyder en ringe, men ved et saa let ilteligt Stof sikkert ganske uundgaelig Iltning af Thiohydrakrylsyren under Operationerne forud for Titreringen og ved selve denne.

BEILSTEIN<sup>1</sup> og WISLICENUS<sup>2</sup> have vist, at Hydrakrylsyre ved Destillation for sig eller ved Kogning med en Blanding af lige Dele Svovlsyre og Vand spaltes til Vand og Akrylsyre; analogt vilde Thiohydrakrylsyren kunne tænkes at spaltes i Svovlbrinte og Akrylsyre ved Destillation under almindeligt Tryk. Et Forsøg

<sup>1</sup> Liebigs Annaler 166,23. <sup>2</sup> Ibid. 122,366.

herover viste imidlertid, at Thiohydrakrylsyren ved Destillationen under almindeligt Tryk vel undergaar en delvis Sønderdeling under Fraspaltning af Svovlbrinte, men at Hovedmængden dog destillerer uforandret over; en Dannelse af Akrylsyre lod sig ikke med Sikkerhed paavise.

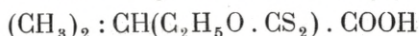
#### 4. Thio-oxyisomørsyre.



Ifølge Undersøgelser af Lovén<sup>1</sup> reagerer en Opløsning af Bromisomørsyrens Alkalisalte ikke i Kulden med Svovlkalium; varmes derimod Blandingen, da udvikles der Svovlbrinte, og der opstaar selve Oxyisomørsyren, altsaa en svovlfri Forbindelse. Derimod lykkedes det Lovén ved Indvirkning af Svovlkalium paa Bromisomørsyrens Æthylæter at danne Sulfidsyrens Æthylæter; som *Biprodukt* vandtes i smaa Mængder Thiooxyisomørsyren, der dog ikke isoleredes i saadan Mængde eller Renhed, at en Undersøgelse af den kunde finde Sted, hvorimod den tilsvarende Disulfidsyre blev analyseret.

Nogen egentlig Fremstilling af Thiooxyisomørsyren har altsaa ikke tidligere fundet Sted. Forsøg paa at vinde Syren gennem en tilsvarende Xanthogenatisomørsyre har nu vist sig at give de forventede tilfredsstillende Resultater. Da Xanthogenatisomørsyren ikke findes blandt de Syrer af denne Art, hvis Fremstilling er beskrevet i „Studier over organiske Svovlforbindelser“, og Fremgangsmaaden til dens Udvinning er en noget anden, end den, der benyttes ved de øvrige Syrer af samme Gruppe, vil det være nødvendigt nærmere at beskrive Syrens Fremstilling.

##### a. Xanthogenatisomørsyre.



Nogen Tid efter Udgivelsen af „Studier over organiske Svovlforbindelser“ har JULIUS TRÖGER og FRANZ VOLKMER i

<sup>1</sup> Journal für praktische Chemie [2], 33, 105 (1886).

Journal für praktische Chemie (Oktober 1904)<sup>1</sup> givet en Meddelelse „Über die Einwirkung von äthylxanthogensaurem Kalium auf monohalogensubstituierte Fettsäuren sowie Fettsäurederivate“. Arbejdet, der frembyder forskelligt af Interesse, omhandler bl. a. Fremstillingen af  $\alpha$ -Xanthogenatpropionsyre og Xanthogenatisømsyre, der beskrives som Olier, den første af gullig-grøn Farve, den sidste lysegul. I „Studier over organiske Svovlforbindelser“ er det beskrevet, hvorledes den første af disse Forbindelser vindes i ren Tilstand som et hvidt, krystalliseret Stof, der smelter ved 49°—50°. Ogsaa Xanthogenatisømsyren er fast, ja krystalliserer overordentlig villigt, saa at det ikke er let at se, hvorfor nævnte Forskere kun har faaet farvede Olier i Hænde. Præparaterne ere kun identificerede gennem Svovlbestemmelser i TRÖGER og VOLKMER's Afhandling. I det følgende vil findes fuldstændige Analyser af det rene Stof.

Ved Fremstillingen af Xanthogenatisømsyre blev det først forsøgt at lade xanthogensurt Kali indvirke paa en vandig Opløsning af Bromisømsyrens Natriumsalt. Udbyttet af den ønskede Syre var imidlertid temmelig ringe:  $\frac{1}{10}$  Grammolekule gav i et Forsøg 6,3 g., i et andet 8,9 g. af en temmelig ren, hvid krystallinsk Syre, medens den beregnede Mængde er 20,8. Aarsagen til det ringe Udbytte maa vistnok søges i, at Bromisømsyren som tertiært Bromid overordentlig let ombytter Brom med Hydroxyl under Dannelse af  $\alpha$ -Oxyisømsyre. Det var da tænkeligt, at Udbyttet vilde blive bedre, hvis man i Stedet for at opløse Bromisømsyren i Vand under Tilsætning af en Base tilsatte xanthogensurt Kali, hvoraf Bromisømsyren da vilde uddrive Xanthogensyren. Forsøgene bekræftede Rigtigheden af denne Formodning, og som Fremstillingsmaade for Xanthogenatmsyren kan da angives følgende:

$\frac{1}{10}$  g. Molekule (16,7)  $\alpha$ -Bromisømsyre opløses i 50 cm<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 2. Række, Bd. 70, 442.

Vand under Tilsætning af 36 g. xanthogensurt Kali (beregnet 32 g.); Opløsningen staar hen ved almindelig Temperatur i en Flaske, der af Hensyn til Svovlbrinteudviklingen kun maa være løst tilproppet, og efter 2 Døgns Forløb optages den udskilte Olie — en Blanding af Svovlkulstof, Xanthogensyre, Æthyl-dioxysulfokarbonat og en ikke flygtig, ikke nærmere undersøgt Olie — i 30 cm<sup>3</sup> Æther. Til den fraskilte, vandige Opløsning sættes 20 cm<sup>3</sup> 30-procentholdig Saltsyre. Herved udskilles Xanthogenatisoismørsyren som en Blanding af Olie og Krystaller, der optages i 40 cm<sup>3</sup> Æter. Ved Æterens Fordampning bliver en blød, noget olieholdig Krystalmasse tilbage; den tørres paa en porøs Lerplade. Saaledes vindes den raa Syre i et Udbytte af 11 g., hvilket er 53 % af den beregnede Mængde. Gentagne Forsøg har temmelig konstant givet dette Udbytte.

Den raa Syre er tilstrækkelig ren til Brug ved Fremstillingen af Thiosyren; den er næsten farveløs og smelter ved 99°—100°. Den kan renses ved Omkrystallisation af Vand, hvori den vel kun opløses i ringe Grad i Varmen, men dog betydelig mere, end i Kulden. Den saaledes rensede Syre smelter ved 102°—103°.

Til Analyse benyttedes et af Vand krystalliseret Præparat.

0,1748 g. Substans gav 0,2591 g. CO<sub>2</sub> og 0,0922 g. H<sub>2</sub>O.

0,1080 g. — - 0,2422 g. BaSO<sub>4</sub> (*Carius*).

$C_7H_{12}O_3S_2$	Beregnet:	Fundet:
C <sub>7</sub> 84,00	40,34	40,43
H <sub>12</sub> 12,12	5,82	5,90
O <sub>3</sub> 48,00	23,05	
S <sub>2</sub> 64,12	30,79	30,79
<hr/> 208,24	<hr/> 100,00	

I sine Opløselighedsforhold ligner Syren de andre Syrer af samme Art.

b. Omdannelsen af Xanthogenatisismørsyre  
til Thiooxyisismørsyre.

Medens Fremstillingen af Xanthogenatisismørsyre altsaa ikke sker saa glat som Uvindingen af de analoge Syrer, foregaar Omdannelsen til  $\alpha$ -Thiooxysmørsyre paa sædvanlig Maade og uden Vanskeligheder af nogen Art.

10,2 g. Xanthogenatisismørsyre opløses i en Blanding af 20 cm<sup>3</sup> 25-procents Ammoniakvand og 40 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol; Blandingen henstilles 3 Døgn i en af Væsken næsten helt fyldt, tilproppet Flaske; paa Oliebad (ca. 120°) afdestilleres derpaa Alkohol og Ammoniak, indtil Resten reagerer surt, og denne bringes derpaa med lidt Ammoniakvand i en Skilletragt for at befries for det ved Sønderdelingen med Ammoniak dannede Xanthogenamid ved Udrystning med  $2 \times 50$  cm<sup>3</sup> Æter. Den vandige Opløsning neutraliseres derefter med Saltsyre, og med stærk Saltsyre i Overskud frigøres derpaa Thiooxysmørsyren, der for en Del udskilles som en Olie. Syren udtrækkes ved Rystning med  $2 \times 40$  cm<sup>3</sup> Æter, og efter Filtrering afvandes den æteriske Opløsning med vandfrit Natriumsulfat. I en Fraktionskolbe afdestilleres dernæst Æteren, først ved almindeligt Tryk, siden i Vakuum. Da den rene Syre overordentlig let stivner krystallinsk maa man nu, for at undgaa Tilstopningen, inden den egentlige Rektifikation foretages, afskære Fraktionskolbens Siderør til en Længde af kun 8 cm. Fraktionskolben bringes derpaa ved en Prop med en Gennemboring direkte i lufttæt Forbindelse med et dobbelt tubuleret Kugleforlag gennem den ene af dettes Tuber, medens den anden sættes i Forbindelse med Sugerør. Destillationen sker altsaa uden Anvendelse af Svalerør. Ved 15<sup>mm</sup> og 100°—102°, væsentlig dog 101°—102°, destillerer den rene Syre over. Den samler sig i Forlaget som en haard, hvid, smukt straalet krystallinsk Masse. Udbyttet 4,7 g., der er 79,7 % af den beregnede Mængde.



Analysen af Syren gav følgende Resultater:

0,2414 g. Substans gav 0,3537 g. CO<sub>2</sub> og 0,1444 g. H<sub>2</sub>O, det er 39,96 % C og 6,69 % H.

0,1086 g. Substans gav 0,2081 g. BaSO<sub>4</sub> (*Carius*), det er 26,30 % S.

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	Beregnet:	Fundet:
C <sub>4</sub> 48,00	39,95	39,96
H <sub>8</sub> 8,08	6,73	6,69
O <sub>2</sub> 32,00	26,64	
S 32,06	26,68	26,31
<hr/>	<hr/>	
120,14	100,00	

Den rene Syre er, som alt bemærket, krystallinsk ved almindelig Temperatur; den smelter ikke ganske skarpt ved 47°. I Vand er Syren temmelig opløselig, men den kan ikke, som de andre ovenfor beskrevne Syrer af denne Art, blandes med Vand i alle Forhold. I varmt Vand opløses Syren langt lettere end i koldt, og af en saadan Opløsning udskilles Syren atter ved almindelig Temperatur som en farveløs Olie, men ved lidt lavere Temperatur, f. Eks. under Afkøling med Ledningsvand, som farveløse Krystaller, der dog atter smelte, naar de i Berøring med Moderluden opvarmes til almindelig Stuetemperatur.

En vandig Opløsning af Syren giver med *Jernklorid* en intensiv, indigoblaa Farvereaktion, der holder sig nogen Tid. Tilsættes *Ammoniakvand*, da forandres Farven til rød-violet. Med Underskud af *Kobbersulfat* faas et gulligt Bundfald, med Overskud en brun-violet Farve; heri ligner Syren ganske Thiomælkesyren (se navnlig K. A. H. MØRNER l. c. 351). *Kviksølvklorid* udvikler et hvidt Bundfald, der er uopløseligt baade i svag Saltsyre og i Salpetersyre; *Sølvnitrat* giver ligeledes et hvidt Bundfald, der ikke opløses i kold, fortyndet Salpetersyre. Ved Tilsætning af *Blyacetat* udskilles et hvidt Bundfald, der opløses i Salpetersyre, men ikke i Eddikesyre.

Af Jod iltes Syren til den tilsvarende Disulfidsyre:

c. *a.* Disulfidisosmørsyre,

og ved Titration med Jodopløsning faas ogsaa Jodforbrug, der tydelig svare til Tilstedeværelsen af 1 Sulfhydrylgruppe i Molekulet; men Resultaterne ere selv for samme Opløsning af Thioxyisosmørsyren ikke konstante, idet Jodforbruget snart findes noget højere end beregnet, snart noget lavere. I det hele taget forløber Iltningen ikke her som ved de ovenfor omtalte Thiosyrer; allerede naar der kun er tilsat en Brøkdel af den Mængde Jodopløsning, der ialt forbruges, begynder Opløsningen at antage en brunlig Farve, uden at den dog bliver blaa med Stivelse, og denne Farve holder sig nogenlunde uforandret, indtil der kommer Overskud af Jod. Tilsættes derefter lidt Thiosulfat, da bliver Væsken ganske farveløs, men konstante Resultater opnaar man som sagt ikke. Til Fremstilling af Disulfidsyren benyttes derfor Iltning med Luft ved Tilstedeværelse af Jernveiltensalt og Ammoniak paa følgende Maade:

11 g. Xanthogenatisosmørsyre dekomponeres paa sædvanlig Maade med Ammoniak til Thioxyisosmørsyre og Xanthogenamid; det sidste fjærnedes med Æther; den vandige Opløsning befriedes for opløst Æter ved Opvarmning og iltedes derpaa med en Luftstrøm, efter at der var tilsat 15 cm<sup>3</sup> 10 % Ammoniakvand og 3 cm<sup>3</sup> Ferridsulfatopløsning (1:6). Andre Forskere har i Almindelighed brugt Jernklorid, men det viste sig her og i forskellige andre Tilfælde, at Sulfatet er at foretrække, da Æter optager lidt Jernklorid. Iltningen krævede en Luftgennemledning paa 10 Timer; Opløsningen overmættedes nu med Svovlsyre, hvorved Hovedmængden af Syren udskilte sig krystallinsk; Resten udrystedes med Æther. Udbytte 5,85 g., det er 93 % af den beregnede Mængde.

Syren er overordentlig tungtopløselig saavel i varmt som i koldt Vand; den kan dog omkrystalliseres af Vand, men rensedes til Brug for Analysen ved Opløsning i ganske svagt

Ammoniakvand (1 0/0-holdig) og Tilsætning af denne Opløsning til et Overskud af kogende 1 0/0-holdig Saltsyre. Ved Afkøling udskilte Syren sig da som næsten farveløse Kry-staller, der analyseredes efter Tørring.

0,2495 g. Substans gav 0,3660 g. CO<sub>2</sub> og 0,1293 g. H<sub>2</sub>O.

C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Beregnet:	Fundet:
C	40,29	40,01
H	5,94	5,80

LOVÉN, der, som det tidligere er anført, ogsaa har fremstillet Syren, fandt 39,95 0/0 C og 6,38 0/0 H.

### 5. Disulfidravsyre.

I „Studier over organiske Svovlforbindelser“, Side 83, er det omtalt, at Thioæblesyre med Overskud af Jernklorid iltes til en Syre, der synes at være Disulfidravsyren. Endnu bedre faas denne Syre ved Iltning af Thioæblesyren med Luft ved Tilstedeværelse af Ferridsulfat og Ammoniak, Overmætning med Svovlsyre og Udrystning med Æter. Ved Æterens Fordampning bliver Disulfidravsyre tilbage som en hvid, kry-stallinsk Masse. Denne Syre er nu analyseret.

0,2009 g. Substans gav 0,0659 g. H<sub>2</sub>O og 0,2378 g. CO<sub>2</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	Beregnet:	Fundet:
C <sub>8</sub> 96,00	32,19	32,28
H <sub>10</sub> 10,10	3,39	3,67
O <sub>8</sub> 128,00	42,92	
S <sub>2</sub> 64,12	21,50	
298,22	100,00	

Igennem det her meddelte Arbejde ere mine tidligere Undersøgelser over den Methode, jeg har udarbejdet til Fremstilling af Thiosyrer og Disulfidsyrer, supplerede paa en saadan

Maade, at en yderligere Bearbejdelse af dette Emne ikke synes at tiltrænges af Hensyn til selve Methodens Befæstelse; derimod er jeg beskæftiget med nogle Anvendelser af Methododen med mere specielle Syntheser som Formaal.

Endelig maa det nævnes, at jeg ogsaa til Fremme af det her foreliggende Arbejde fra *Carlsberg-Fondet* har modtaget en Understøttelse, hvorfor jeg tillader mig at bringe *Fondets Direktion* min bedste Tak.

---

I *Journal für praktische Chemie* [2], 71, 264 (1905) har B. HOLMBERG (Lund) nylig offentliggjort et Arbejde om Xanthogenat- og Thiokarbonatderivater af et Par af de fede Syrer. I HOLMBERG's Afhandling ere mine Undersøgelser over det samme Emne Genstand for forskellige Bemærkninger, som det maa være mig tilladt her at ofre nogen Omtale. Det skal da først fremhæves, at HOLMBERG's Undersøgelser, der indeholde mange interessante Enkeltheder, navnlig synes at behandle disse Forbindelser for deres egen Skyld, medens mine Undersøgelser fremfor alt tilstræbe Udviklingen og Uddybningen af den Fremgangsmaade, jeg har udarbejdet til Fremstilling af Thiosyrerne, og paa hvis Anvendelighed ogsaa min nærværende Afhandling har afgivet Eksempler. Naar HOLMBERG da i nogle løst henkastede Bemærkninger, blottede for enhver talmæssig Støtte, vil hævde, at han nu har udarbejdet en bedre Methode for Xanthogenatsyrernes Omdannelse til Thiosyrer, idet han benytter Ammoniakvand alene i Stedet for en Blanding af Ammoniakvand og Alkohol, saa skal det kun bemærkes, at Forsøg i denne Retning ogsaa ere under Bearbejdelse fra min Haand (se nærværende Afhandling: Thioglykolsyre), men at Resultaterne af en saadan mindre Variation af Methododen intet ændre med Hensyn til Værdien af de Resultater, der allerede ere vundne. Naar

endelig HOLMBERG (l. c. 264) vil beskytte sig Retten til at arbejde paa dette Felt, som *mine* Undersøgelser har aabnet, saa maa jeg dertil svare, at jeg selv hverken agter at reservere mig dette Omraade eller at lade mig det berøve.

Uden at komme ind paa alle Enkelthederne i HOLMBERG's Bemærkninger, saa meget mere som i nogle Tilfælde Anskuelse staar mod Anskuelse, og en Debat derfor er ørkesløs, inden yderligere Forsøgsmateriale foreligger, skal jeg fremhæve et Par Eksempler paa, hvorledes HOLMBERG i ofte ret kategoriske Vendinger gør det af med mine Resultater, og med hvor megen Føje det saa sker.

Trithiokarbonateddikesyren danner, som jeg har vist i min foregaaende Afhandling („Studier o. s. v.“, Side 21) et normalt Natriumsalt  $\text{CS}_3(\text{CH}_2\text{COONa})_2$ , der hos mig angives at have  $2\frac{1}{2}$  Molekule Krystalvand, medens HOLMBERG nu angiver, at det har 3 Molekuler. Han skriver derom (l. c. 284): „Das letzte halbe Molekul ist somit nicht zu entfernen (ved  $110-120^\circ$  E. B.). Dies hat BIILMANN übersehen, wofür er, sich auf eine Wasserbestimmung und eine Natriumbestimmung, die 14,39 % Na lieferte, stützend, dem Salz die Formel  $(\text{NaOCOCH}_2)_2\text{CS}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  zuteilt“.

Betragte vi nu de tørre Tal, saa se vi at HOLMBERG har fundet, at Saltet ved  $110-120^\circ$  afgiver 14,37 %  $\text{H}_2\text{O}$ , jeg har fundet 14,00 %  $\text{H}_2\text{O}$ ; desuden har HOLMBERG bestemt S og Na, jeg Na. En Sammenstilling af Resultaterne giver da:

Beregnet for:		Fundet:			
$\text{CS}_3(\text{CH}_2\text{COONa})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$		Holmberg	Biilmann		
Na	14,62	14,22	14,05	14,39	
S	30,50	29,66	29,93	30,04	
H	2,88	3,11	3,20		
$2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	14,28	13,89	14,37	14,00	

Ingen kan paa Grundlag af disse Tal give Formlen med  $3\text{H}_2\text{O}$  Fortrinnet; thi Brintbestemmelsen kan ikke gøre Ud-

slaget, saa meget mindre som HOLMBERG's Brintbestemmelser i nogle Tilfælde afvige med 20—30 % af deres Værdi (l. c. S. 283 og 288). Men naar det halve Molekule Vand ikke giver sig tilkende paa nogen Maade, saa er det da indtil videre det naturligste kun at regne med  $2\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O.

Et andet Punkt, jeg maa fremhæve, er følgende: Det af mig beskrevne ejendommelige Salt  $K_6C_3O_2S_8H_2$  skænker HOLMBERG en indgaaende Omtale, idet han betvivler, at jeg har haft et kemisk Individ i Hænde; uden her i Detailler at gentage mine Forsøg (om disse se „Studier o. s. v.“, Side 31 ff.) skal jeg her kun fremhæve følgende Kendsgerninger: Ved Til sætning af Svovlkulstof til en alkoholisk Opløsning af Kaliumsulphydrat opstaa Kaliumthiokarbonater, der indeholde mindre Svovl end svarende til Trithiokarbonatet  $K_2CS_3$ , hvor Forholdet mellem Svovlatomernes Antal og Kaliumatomernes er  $S:K = 1,5$ . Analysen af forskellige Præparater, dannede under noget forskellige Forhold, gav  $S:K = 1,375$ , 1,40 og 1,35. Det viste sig da tilsidst, at naar Bundfaldet, der udskiller sig ved Stoffernes Sammenblanding, frafiltreres straks, saa faar man meget nær  $S:K = 1,33$  (fundet i to Præparater 1,335 og 1,324). Et saadant Præparat tørredes i en Brintstrøm til konstant Vægt ved 145° og analyseredes derpaa, idet K, C og S bestemtes. HOLMBERG fremhæver med Vedføjelse af nogle Udraabstegn, at Brint ikke blev bestemt. I min Afhandling vil man Side 35 finde Grunden hertil: Stoffet er saa hygroskopisk, at en Brintbestemmelse var illusorisk, da Formlen kun fordrer 0,33 % H (da Sagen er bragt paa Bane, skal det dog nu anføres, at der opsamledes 0,0970 g. Vand, den forbrændte Stofmængde var 0,5698 g. Hvis Analysen var brugelig som Brintbestemmelse vilde det blive 1,90 % H). Jeg fandt da (l. c. Side 36):

	K 42,17	C 6,85	S 45,69
Beregnet for $K_6C_3O_2S_8H_2$	„ 41,84	„ 6,41	„ 45,69
	$\therefore S:K = 1,3244,$		

medens jeg som sagt i et andet Præparat fandt

$$S:K = 1,335,$$

idet det efter to Døgns Tørring i Vakuum over Svovlsyre indeholdt 38,56 % K og 42,16 % S.

HOLMBERG har nu gjort mit Forsøg efter og fundet, at der dannes Kaliumtrithiokarbonat  $K_2CS_3$  (l. c. Side 294), „Ein Salz von der Formel  $K_6C_3O_2S_8H_2$  wird nicht erhalten“ (l. c. 295); thi HOLMBERG har analyseret sit Præparat og fundet, at dets Sammensætning svarer til  $K_2CS_3$ :

Beregnet:	(Fundet af Holmberg):
K 41,98	42,32
S 51,57	48,44 49,01

*Men regner man disse Tal om til Forholdet mellem Svovl-atomernes og Kaliumatomernes Antal, saa faar man for de to temmelig afvigende Svovlbestemmelser*

$$S:K = 1,398 \text{ og } S:K = 1,414,$$

Tal, der ganske ligne nogle af de ovenfor anførte fra mine Forsøg, men som dog virkelig ikke kunne bruges som Bevis for, at der opstaar  $K_2CS_3$ , hvis Sammensætning svarer til  $S:K = 1,5$ .

Ved disse Eksempler har jeg nu vist Arten af HOLMBERG's kritiske Bemærkninger til mine Undersøgelser. Om den Maade, hvorpaa jeg citeres i nævnte Forfatters Arbejde (Side 273—274, Anm.), kan jeg fatte mig i Korthed. Citatet er nemlig ganske vildledende, idet en Sætning er revet ud af sin Sammenhæng og ved en af HOLMBERG tilføjet Parentes „(bei der Aetherextraktion nämlich)“ underskudt en Mening, som ingen, der er Sproget mægtig, kan faa ud af min Beskrivelse af Xanthogenamidets Fremstilling i „Studier o. s. v.“, Side 84—85. Da det citerede Arbejde imidlertid ogsaa vil være tilgængeligt for denne Afhandlings Læsere, kan jeg undgaa at komme nærmere ind paa Spørgsmaalet.

Derimod er der et helt andet Punkt, paa hvilket jeg nu selv har Grund til at gøre en Bemærkning til min oftere citerede Afhandling. I denne har jeg uden at kunne give fyldestgørende Beviser anført som sandsynligt, at der ved Kogning af xanthogenateddikesurt Alkali med Vand foruden Trithiokarbonateddikesyre opstaar Thionkulsyreæther; et Forsøg, der udførtes i saadan Maalestok, at den dannede Olie opstod i en Mængde, der var stor nok til at en Fraktionering lod sig udføre (ca. 5 g. af 180 g. Xanthogenateddikesyre), har nu vist mig, at den Fraktion, der skulde indeholde Thionkulsyreætheren ( $158^{\circ}$ — $167^{\circ}$ ; Thionkulsyreætherens Kogepunkt ca.  $160^{\circ}$  er l. c. Side 29 fejlagtig anført som  $195^{\circ}$ — $197^{\circ}$ , hvilket er Dithiolkulsyreætherens Kogepunkt) ikke giver Rhodan ammonium med vinaandig Ammoniak og saaledes ikke kan være Thionkulsyreæther. Det staar da hen, hvilke Bestanddele Olien indeholder, og ved hvilken Omsætning Omdannelsen af Xanthogenateddikesyre til Trithiokarbonateddikesyre primært finder Sted.

Polyteknisk Lærestalts kemiske Laboratorium,  
København, April 1905.