

Bidrag till frågan om svafvets föreningsvärde.

Af

C. W. Blomstrand.

(Meddelt i Mødet d. 24. November 1882.)

För flera år sedan utgaf jag ett arbete på tyska under titeln: «Chemie der Jetztzeit», hvori jag gjort mig till uppgift att söka ådagalägga det verkliga och, som mig syntes, endast allt för ofta förbisedda nära sammanhanget mellan Berzelii kemiska lärobyggnad och den nu gällande, och huru, hvad vi nu antaga som riktigt, så godt som utan undantag, ej är att räkna som annat än en fullkomligt naturlig högre utvecklingsform af det af honom antagna, sedan endast i och med våra vidgade insigter de hämmande skrankor efterhand blifvit nedrifna, som då ännu inom många områden förefunnos. Ej minst gäller detta om den nu så företrädesvis viktiga läran rörande *elementernas mättningskapacitet* eller det s. k. *förenings-* eller *atomvärdet*, som lagbinder och begränsar deras förmåga af inbördes sammanslutning. Jag har ej heller under den derefter förflutna tiden lemnat denna fråga ur sigte och å andra sidan i allt, hvad sedan dess förekommit, ej funnit någon anledning att afvika från den uppfattning af den samma, hvartill jag från början kommit i omedelbar konsekvens af Berzelii åskådningssätt.

Två meningar stå sedan länge emot hvarandra. Den Gerhardska typteoriens anhängare förklara atomvärdet *konstant*. För dem, som ej hålla sig för goda att vidhålla kontinuiteten med den gamla Berzeliska skolan, är det deremot i många fall *vevlande* eller *föränderligt*. Eller, med andra ord, å ena sidan räknas *endast efter vätet*, å andra sidan *äfven efter syret*.

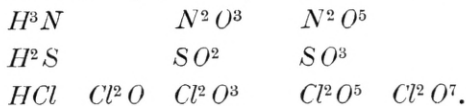
Det är således ännu alltjemnt den gamla striden om syrets eller vätetets företräde såsom det framför andra normerande elementet.

I fråga om atomtalens storlek har, som bekant, syret såsom enhet längesedan fått lemna plats för vätet. Det är tydligen här fullkomligt likgiltigt, om det ena eller andra föredrages. Bequemlighets-skålen bli de enda afgörande. I föreliggande fall är så ingalunda händelsen. Det gäller ej endast val af enhet för uttrycket af bestämda talstorheter, utan ock sättet, hvarpå atomerna i en föreliggande förening faktiskt äro bundna eller icke bundna vid hvarandra.

Tydligare framgår det nu sagda vid anförandet af några exempel.

Vid *kolet* inträffar det ovanliga, att de högsta väte- och syreföreningarna sammanstämman med hvarandra. Formlerna CH^4 och CO^2 hänvisa båda till samma kolets 4-värdighet. Här är således ej rum för olika meningar. Man kunde å ena sidan härleda kolföreningarna ur kolsyran eller å andra sidan uppställa det lätta kolvätet som den fjerde typen. Resultatet blef det samma eller den kolets allmänna mätningslag, på hvars fasta grund den nyare organiska kemien uppfört sin ståtliga byggnad. Koloxiden blef å båda sidor på i hufvudsaken samma sätt en omättad förening af underordnad vikt. Kolets 2-värdighet kan i följd af dess existens ej bortresonneras. Men man behöfver ej deri se annat än ett undantag från en gifven lag, ej en lag i och för sig af någon allmännare betydelse.

Helt annorlunda vid de från kolet steg för steg allt mera afvikande elementerna *qväfv*e, *svafvel* och *klor* med föreningarna:



Räknas endast efter de typiska väteföreningarna, är frågan en gång för alla afgjord. Qväfvet är 3-värdigt, svafvet 2-värdigt, kloren 1-värdig.

Syreföreningarna äro med hänseende til elementens förenings-

värde fullständigt betydelslösa och förklaras, så vidt de ej passa på väteföreningarna, såsom beroende på syrets förmåga att som 2-atomigt binda sig själf. Svafvelsyrligheten har till sammansättningen ingenting gemensamt med den eljest så analoga kolsyran eller föreningen af 1 atom kol med 2 atomer syre. Såsom innehållande en dubbelatom syre, kunde dess formel skrivas $S\overset{\cdot}{O}$ (med dubbelstreck öfver O), således eget nog i fullkomlig motsvarighet med Berzelii felaktiga uppfattning af vätesvaflan efter det förkortade uttrycket HS (med dubbelstreck öfver H för att ange vätetts dubbelatom). Eller med lemnande af det gamla beteckningssättet, och så mycket snarare, som det knappt skulle räcka till för att uttrycka äfven tripel- och kvadrupel-atomer syre, som t. ex. i svafvelsyreanhydriden SO^3 och i öfverklorsyran HO^4Cl måste antagas; man kunde, såsom man nu skriver, på samma sätt utmärka det Berzeliska svafvelvätet och den moderna svafvelbioxidens med formlerna: $S \begin{smallmatrix} H \\ | \\ H \end{smallmatrix}$ och $S \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$.

Väl är den senare, såsom den förra ej var och på sin tid ej kunde vara, en fullt medveten, verklig strukturformel. Tankegången är dock i grunden den samma. I båda fallen, om också i diametralt motsatta riktningar och på i någon mån olika sätt, har lemnats en gärd åt den alltför ensidigt fattade ekvivalensen med ettdera af de båda grundelementen.

Antagas deremot äfven de anförda syreföreningarna såsom typiska, på grund deraf att de samtliga äro syror, regelbundet verksamma med radikaler af bestämd mättningskapacitet ($\overset{I}{N}O$, $\overset{I}{N}O^2$, $\overset{II}{S}O$, $\overset{II}{S}O^2$, $\overset{I}{Cl}$, $\overset{I}{Cl}O$, $\overset{I}{Cl}O^2$, $\overset{I}{Cl}O^3$), så är lika naturligt, att mättningsvärdet för qväfvet är såväl 3 som 5, för svaflet 2, 4, 6, för klore 1, 3, 5 och 7.

Då vi på detta sätt räkna de anförda sura oxiderna såsom normerande för af dem härledda ämnen, hafva vi, i det hela taget, endast med ledning af Kolbe's, Frankland's och andras försök väsentligen utvidgat och ytterligare tillgodogjort den af

ålder bekanta erfarenhetsatsen, enligt hvilken man af de *basiska oxidernas* sammansättning, t. ex. Ag^2O , FeO , Fe^2O^3 , SnO^2 , utan vidare kan sluta till sammansättningen af klorider, bromider, amfidsalter o. s. v., såsom $AgCl$, $FeCl^2$, Fe^2Br^6 , SnI^4 , SnS^2 . Med utsträckningen af denna erfarenhet äfven på de syrerika *syror*, framför allt kolsyran, var den stora upptäckten gjord och inom kort också ett namn funnet för begreppets fixerande.

Emellertid framgår omisskänneligt af de anförda exemplen, att det nya mättningsbegreppet, sålunda bedömdt utan alla förutfattade meningar, ingalunda, såsom man i förtjusningen öfver de särskildt inom det organiska området så underbart betydelsefulla siffertalen endast allt för lätt funnit sig föranlåten att antaga, är ett uteslutande kvantitativt begrepp. Det är ohjelp-ligen, huru grundligt man än må mena sig hafva vederlagt den s. k. elektrokemiska teorien, på samma gång ett kvalitativt. Ett, såsom kolet kan sägas typiskt vara det, flervärdigt verkande och med syre eller i sällsyntare fall väte och dess organiska ställ-företrädare radikalbildande element är till hela sin kemiska natur något helt annat, än då det sjelf, såsom kolet icke gör, som positiv eller negativ radikal verkar 1- eller 2-värdigt. Med atomvärdets ändring följer ock en genomgripande förändring af de kemiska egenskaperna öfverhufvud.

Utän att närmare ingå på denna måhända ännu allt för mycket förbisedda sida af den föreliggande frågan och för öfrigt hänvisande till det förr af mig i denna del anförda (t. ex. «Ch. d. J-t.» 298 ff.), är för tillfället nog at anmärka, att det i följd häraf alltid måste vara svårigheter underkastadt att för ådagaläggande af ett elements flervärdighet bringa sådana bevis, som också, då ingen hänsyn toges till denna sida af spörsmålet, ovilkorligen måste erkännas som afgörande.

För den, som sålunda, med erkännande öfverhufvudtaget af det kvalitativas betydelse, i radikalerna ser något annat och mera än endast tillfälliga rester af mättade föreningar, måste t. ex. *qväfvets* af syreföreningarna $NO^2.OH$, $NO^2.Cl$ o. s. v.

härledda 5-värdighet finna ett särdeles kraftigt stöd i de motsvarande väte- eller metylföreningarna $NH^4.Cl$, $N(CH^3)^4.OH$ o. s. v. Vill man åter fortfarande, såsom man det från början gjorde efter substitutionsfenomenens upptäckt, låta det kvantitativa betyda allt och de elektrokemiska motsatserna intet, därför att det så egendomligt exklusivt radikalbildande och aldrig sjelf som radikal verksamma kolet låter t. ex. väte och klor bindas på i hufvudsaken samma sätt, så kunna dylika bevis litet gälla. Väteföreningen NH^5 såväl som metylföreningen $N(CH^3)^5$ saknas och skola, åtminstone hvad den förra beträffar, antagligen alltid saknas. Egenskapen af radikal framträder hos NH^4 allt för decideradt, att något sådant kan vara sannolikt. Å andra sidan har man, som väl är bekant, funnit en ensamt för sig tillräcklig vederläggning i den ovilkorliga fordran, som uppställles på en atomistisk förening, eller att den vid upphettning skal förgasas utan sönderdelning. Klorammonium dissocieras vid sublimationshetta och skall således icke till sin sammansättning bero på qväfvets bindande kraft, äfven om deraf skulle följa, att t. e. på samma grund svafvelsyran H^2SO^4 måste, såsom af gammalt skedde, räknas som en molekylär sammanlagring af H^2O och SO^3 , utan allt afseende på den fria anhydridens egen byggnad.

Också vid *svaflet*, åt hvilket jag under de senare åren närmast egnat min uppmärksamhet och om hvilket för tillfället särskildt är fråga, gäller med hänsyn til dess 4-värdighet i allo det om det 5-värdiga qväfvet anförda, med den enda skilnaden, att, i ännu bestämdare olikhet med kolet, såsom ersättning för syre ovilkorligen fordras de kraftigt bindande alkoholradikalerna i stället för väte. Oefele's upptäckt af sulfonbaserna t. ex. $S(CH^3)^3.OH$ var sålunda för anhängarne af den gamla ammoniumteorien ett särdeles välkommet bevis för svafvelsyrlighetens fulla motsvarighet till kolsyran. Men SH^4 och SR^4 saknas fullständigt. Sulfonföreningarna äro föga beständiga och således, från motsatta sidan sedt, intet bevisande, om det också onekligen,

så vidt någon slags hänsyn får tagas till det rent kvalitativa, måste synas särdeles egendomligt, att metylalkohol af den der-till adderade fullkomligt indifferentia och i samma mening som t. ex. metylkarbiden $\overset{\text{IV}}{\text{C}}(\text{CH}_3)^4$ mättade metylsulfiden $\overset{\text{II}}{\text{S}}(\text{CH}_3)^2$, kan så förändras, att den visar bestämdt alkaliska egenskaper och t. ex. af starkt utspädd saltsyra ytterst lätt öfverföres till metylklorid.

Ännu långt mindre kunna på denna väg väntas fullt afgörande bevis för svafvets 6-värdighet. De försök, jag i sådant afseende anställt, kan jag också ej ens från min egen ståndpunkt tillerkänna någon säkert bevisande kraft. De må också här lemnas fullkomligt oberörda, ehuru i och för sig ej utan intresse.

Då jag sålunda i förut omnämnda arbete hade att uttala mig rörande det framför andra viktiga *qväfvets* högsta *föreningsvärde*, måste det synas mig särskildt maktpåliggande att äfven från andra håll söka ett stöd för de slutsatser med afseende derå, hvartill syrans sammansättning gifvit anledning, och om möjligt ännu svårare att bortresonnera än det, som naturligen erbjudit sig i ammoniakens så starkt utpräglade förmåga att med syror förena sig till salter, fullkomligt motsvarande de enkla alkalimetallernas saltartade föreningar och, oafsedt equivalentviktarna, af gammalt skrifna i allo så, som det atomistiska formuleringssättet efter analogien med salpetersyran måste föranleda.

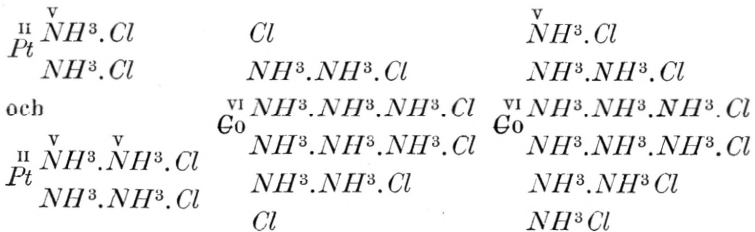
Jag kunde ej länge tveka att anse mig ha funnit ett sådant i de af så många skäl märkliga *metallammoniakföreningarna*, uppkommande genom direkt addition af ammoniak till salter eller oxider af åtskilliga tunga metaller. Eller, såsom gången af framställningen var, om också i sak fullkomligt det samma, jag behöfde endast att på dem använda förutsättningen af *qväfvets* förmåga att ifrån 3- stegras till 5-värdigt, för att finna den lika enkla som naturliga förklaringen af deras rationela byggnad, såväl som deraf beroende kemiska verksamhet, under det en

sådan förklaring vid fasthållande af qväfvets ovillkorliga 3-värdighet är en gång för alla omöjlig.

I förbigående sagdt, hade dessa föreningar för mig ett särskildt intresse deri, att de lemnade ett af de märkligare exemplen på dessa Berzeliska kopplingsformler, hvilkas grundläggande betydelse såsom banbrytare för den moderna strukturkemien man så ofta än i dag envisas att förbise, derför att Gerhardt tidigare begagnade namnet koppling, ehuru utan att som Berzelius dermed beteckna ett bestämdt kemiskt begrepp eller, såsom han, skarpt särskilja det kemiskt verksamma (i detta fall ammonium) och den overksamma kopplingen, hvarförutan enhvar s. k. kopplingsformel blef temligen meningslös. Att vi nu veta, att kopplingen beror på flervärdiga elementers inbördes bindning til ett gemensamt verkande helt, hindrar ej, att Berzelii kopplingsteori för sin tid kom sanningen så nära, som då vid räknandet efter equivalentvigtter ännu var möjligt.

Särskildt utmärkta för sin beständighet äro af de tidigare bekanta metallammoniakföreningarna platina- och kobalticumbaserna, de förra med 2 eller 4, de senare med vanligen 10 eller 12 NH^3 .

Vi antaga dem uppkomma t. ex. af metallkloriden, i det 1 eller i vanliga fall 2 och, som det synes, högst 3 molekuler ammoniak inträda emellan metall och klor, och erhålla exempelvis formlerna:



Platinabaserna med deras talrika vid en sådan uppfattning lätt förklarliga artförändringar äro företrädesvis studerade af Cleve. Till kändedomen af de ej minst märkliga baserna af

de exempelvis anförda koboltföreningarnas klass har Jörgensen lemnat de ojemförligt viktigaste bidragen genom sina i ovanlig grad uttömmande undersökningar af krombaserna och slutligen genom de intressanta iakttagelser rörande rhodumbaserna, hvilkas snara offentlighörende nu är att emotse.

Med hvarje nytt tillskott, som vunnits till vår bekantskap med dessa egendomliga qvävföreningar, har den enkla åsigt om deras byggnad, som i de anförda formlerna uttalas, så vidt jag kan finna, endast vunnit ytterligare bekräftelse.

Vid en sådan uppfattning af metallammoniakbaserna såsom talande bevis för qväfvets 5-värdighet låg nu nära till hands att på fullkomligt samma sätt söka ytterligare bevis för *svaflets 4-värdighet*. Det är en kort redogörelse för de försök, jag i sådan riktning anställt, som skulle utgöra det egentliga föremålet för min framställning, om jag också för tillfället velat i första rummet framhålla deras allmänna betydelse såsom endast ett särskildt led i den stora serien af föreningar, hvilkas möjlighet ytterst beror på mättningskapacitetens stegring eller på öfverförandet till ett högre mättningsstadium än det förut varande.

Såsom $\overset{\text{III}}{N}$ förhåller sig till $\overset{\text{V}}{N}$, så förhåller sig $\overset{\text{II}}{S}$ till $\overset{\text{IV}}{S}$. Liksom NH^3 på grund af sina 2 lediga frändskapsenheter kan ingå såsom sammanbindande länk emellan de båda motsatta membra i en metallklorid (MCl) under bildning af en *metallamminklorid*, så bör på samma sätt SR^2 — att det ej kan ske med SH^2 , bevisar redan frånvaron af vätesulfinkloriden SH^3Cl — kunna ge upphof till en *metallsulfinklorid*, eller i korthet sagdt:



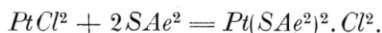
Försöket har i allo bekräftat dessa förutsättningar, som åtminstone aldrig skulle å dens sida ifrågakommit, för hvilken svaflet är ovilkorligen 2-värdigt, därför att det i den enda framställbare väteföreningen så fungerar. Frågan är således om:

Metall-qväfvebaserna motsvarande metall-svafvelbaser.

Att platina framför andra metaller skulle försökas, var af sig själf gifvet. Svafvelmetyl, som å andra sidan först användes, befanns verka allt för häftigt. Svafveletyl har i alla afseenden gifvit bättre resultat.

Jag fann snart, att, såsom jag för tillfället ej kom att erinra mig, föreningar mellan svafveletyl och metallklorider sedan länge varit bekanta, i det A. Loir redan 1853 framställde sådana med qvicksilfverklorid $HgCl^2 + C^4H^{10}S$ och platinaklorid $PtCl^4 + 2C^4H^{10}S$ (Ann. d. Ch. 87 s. 371). Den senare föreningen omnämnes helt kort såsom till bildning, egenskaper och reaktioner, således väl ock i ringa beständighet, öfverensstämmande med den förra, som fullständigare beskrives. Jag vill endast nämna, att detta föga motsvarar min erfarenhet, liksom uppgiften om smältpunkten ej passar på den af mig funna (nära 70° högre). Emellertid är tydligt, att man hittills fäst ringa vikt vid dessa föreningar, i det man utan vidare pröfning betraktat dem som mer eller mindre tillfälliga additionsprodukter af samma art som t. ex. föreningarna med kristallvatten.

Liksom vid ammoniakbasernas framställning har jag med största fördel använt en lösning af kaliumplatinaklorur. Vid skakning med en efter 2 molekyler noga afvägd mängd af sulfiden erhålles den sökta föreningen i form af en gul olöst fällning, motsvarande reaktionen ($Ae = C^2H^5$):



Denna klorid har tjenat som utgångspunkt för åtskilliga deraf härledda föreningar, af hvilka jag har äran att i preparat förevisa en del.

I analogi med namnen platosammin och platosetylammin på motsvarande qväfveradikaler $Pt(NH^3)^2$ och $(PtNAe^3)^2$ skulle den svafvelhaltiga radikalen $Pt(SAe^2)^2$ (eller $PtS^2C^8H^{20}$) betecknas som *platosetylsulfid*.

Liksom kloriden äro haloidföreningarna öfverhufvud efter

regeln i vatten olösliga, temligen lätt lösliga i alkohol, svårare i eter, lätt i kolsvafva, ytterst lätt i kloroform. Vackert färgade, kloriden gul, jodiden röd. Kristallisera bäst ur alkohol eller kolsvafva. Förändras ej märkbart äfven i öppen luft, hvilket ej öfverensstämmer med de af Loir gifna antydningar rörande åtminstone den af honom framställda föreningen. Att beständigheten ej är ringa, bevisas bäst af det onekligen märkliga factum, att jag vid försigtig upphettning i kolf fått den platinahaltiga kloriden delvis sublimerad med, att döma af utseendet, oförändrade egenskaper. I följd häraf fordrar tydligen platinabestämningen särskilda försigtighetsmått. Vid starkare hetta sker naturligtvis fullständig sönderdelning.

Syresalterna äro i allmänhet ytterst lätt lösliga i vatten. Endast sulfatet $Pt(SAe^2)^2SO^4 + 7H^2O$ har jag erhållit i tydligare utbildade stora kristaller. Nitratet och det mättade fosfatet kunna knappt erhållas utan i form af sirupstjocka vätskor. Ett undantag gör nitritet, som till svårlösligheten erinrar om haloïdsalterna, men från dem skiljer sig genom sina rent snöhvita små kristaller.

Den fria basen är lätt löslig i vatten med alkalisk reaktion. $Pt(SAe^2)^2$ har i allo egenskaperna af radikal.

Liksom jag på sin tid (t. ex. Ber. d. D. Ch. G. II. 202) lyckades påvisa såsom en genomgående lag, att platosamminerna såväl som platocyaniderna och plalonitriterna utan rubbning af det helas sammanhang direkt upptaga Cl^2, Br^2 o. s. v., i det att det bivalenta platosum öfverföres till tetravalent platinicum, så kan äfven här med lätthet erhållas motsvarande föreningar af *platinetylsulfid* $Pt(SAe^2)^2$. T. ex. kloroklorid $Cl^2Pt(SAe^2)^2.Cl^2$, Loir's förening, gul; bromoklorid $Br^2Pt(SAe^2)^2.Cl^2$, röd, o. s. v.

Svårösligare än motsvarande platosumföreningar äfven i de kraftigaste lösningsmedlen, hvarför kristallerna efter regeln fås mycket små.

Af syresalterna synas dylika additionsprodukter knappt kunna

erhållas, emedan syran allt för lätt afskiljes. T. ex. af platosulfatet med brom är åtminstone hufvudprodukten brombromid.

Att närmare redogöra för alla dessa föreningar och de olika sätten för deras framställning har här ej varit min afsigt. Jag vill dock ännu tillägga några ord rörande de lika märkliga som oväntade resultaten af de nära liggande försöken att framställa den platodiamminbasen motsvarande *disulfinbasen*. Har försöket så till vida misslyckats, att denna förening befunnits allt för obeständig för att kunna med någon säkerhet isoleras, hafva dock resultat vunnits, som, utan afseende på det intresse, som de i och för sig kunna erbjuda, åtminstone synas ställa möjligheten af dess existens utom allt tvivel.

Behandlas platosulfinkloriden med ytterligare 2 mol. SAe^2 under omskakning med temligen mycket vatten, bildar den under upptagande af sulfiden en halffast smörjig massa. Lemnad åt sig sjelf under ett dygn eller något deröfver, minskas denna efterhand, och slutligen är alltsammans löst till en blekgul, klar lösning utom en gulfärgad, lätt olja, som flyter på ytan. Den närmare arten af denna märkvärdiga lösning kan jag ej förklara. Oljan är svafveletyl till samma mängd som det från början tillsatta. Om den derifrån afskiljda klara lösningen lemnas att stå i öppet kärl, afsätter sig efterhand det lösta i blekgula kristallskorpor, som, då de fallit till botten, ersättas med nya. Det sålunda utfällda, nu ej längre i vatten lösliga, är i stället för att utgöra den sökta disulfinkloriden, till den analytiska sammansättningen det samma som den från början använda sulfinkloriden med $2Ae^2S$, men till egenskaperna väsentligen förändrad. Jag vill för korthetens skull kalla den först erhållna α -klorid, den sålunda förändrade β -klorid.

	α -klorid:	β -klorid:
färg:	höggul	blekt gul
kristaller:	korta prismor	stora tunna taflo
smältpunkt:	81°	106°

Jag fann ingen annan möjlighet til förklaring af dessa egen-

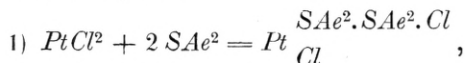
domliga förhållanden än i antagandet, att följande reaktioner successivt försiggå.

Utgående från förutsättningen, att, såvidt de båda grundämnenas så väsentligen olika art det kan medgifva, de här i fråga varande svafvöreningarna skola visa öfverensstämmelse med de bättre bekanta kväfvöreningarna, fann jag mig berättigad att antaga, att reaktionen också från början försiggår på samma sätt. Platinans inflytande till stegringen af det flervärdiga kväfvets förmåga att bindas (kopplas) vid sig sjelf till ett nytt, ännu kraftigare helt kunde också vid svaflet göra sig gällande på samma sätt.

Vi veta sålunda, att, då platoklorkalium behandlas med ammoniak, bildas i första hand Peyrones klorid, hvars formel utan fråga är:



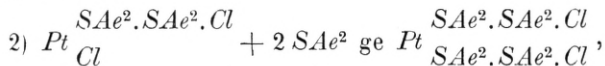
Den ursprungliga reaktionen skulle således, närmare än förut bestämdt, vara:



platosemidietylsulfinklorid = α -klorid.

Tillföres ytterligare ammoniak til Peyrones klorid, bildas den vanliga *Reisetska diamminen* $Pt \begin{array}{c} NH^3.NH^3.Cl \\ NH^3.NH^3.Cl \end{array} .$

Vid behandlingen med ännu 2 mol. SAe^2 , skulle således i analogi härmed:

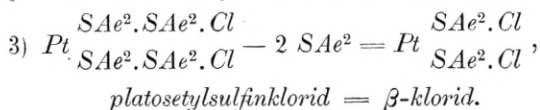


platodietylsulfinklorid.

Vid upphettning af Reisets klorid bortgå $2NH^3$, och man erhåller sålunda Gerhardts *platosamminklorid* $Pt \begin{array}{c} NH^3.Cl \\ NH^3.Cl \end{array} .$

Det visar sig, att vid svaflet denna reaktion försiggår ojem-

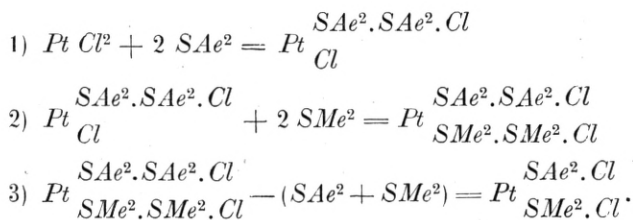
förligt lättare och redan vid vanlig temperatur. Det slutliga afskiljandet af svafveetyl skulle således försiggå efter formeln:



Detta namn skulle således (S. 259) mindre riktigt gifvits åt den först erhållna produkten.

Det finnes, måste jag vidare tänka mig, ett sätt att verkligen leda i bevis, huruvida denna uppfattning var riktig eller icke, eller på samma sätt, hvarpå Williamson afgjorde sin eterteoris riktighet. Man har alltid möjligheten att i de olika stadierna använda olika alkoholradikaler.

Om så t. ex. i andra hand tillsättes 2 mol. metyl- ($\text{CH}^3 = \text{Me}$) i stället för etyl-sulfid, skulle reaktionsformlerna blifva:



Det måste förefalla såsom i allo naturligt, att det vid platinan en gång bundna deraf med särskild styrka kvarhållas. Af söndringen af etyltulfid måste snarare träffa den vid en annan svafvelatom bundna delen. Det tetravalenta svafvet har i en allt för ringa grad den det annars nära motsvarande kolet så särskildt utmärkande förmågan att kopplas vid sig sjelf. Att åter från början den ena platosum-valensen jemförelsevis svårt rubbas ur sitt sammanhang med klor, så att en semidisulfid snarare uppkommer, har också på annat håll sin motsvarighet i svårigheten om ej omöjligheten att vid qvicksilfret komma längre än till semisulfinen $\text{Hg} \frac{\text{SAe}^2 \cdot \text{Cl}}{\text{Cl}}$. Att äfven den bivalenta metallens

angreppspunkter kunna vara af en på polaritet beroende olika art, synes vara utom allt tvifvel.

Resultatet skulle emellertid vid sådana förutsättningar i detta fall blifva en *platos-etylmetylsulfinklorid*.

På samma sätt skulle med propylsulfid, använd i andra hand, erhållas motsvarande *platos-etylpropylsulfinklorid*.

Jag har utfört båda dessa försök och under alldeles enahanda yttre företeelser (fullständig lösning o. s. v.) erhållit produkter, som utan all fråga synas vara, hvad de på förhand antagits vara. T. ex. etylpropylkloriden har konsistensen af en tjock, ännu ej vid 0° stelnde sirup, under det de rena propyl- och etylföreningarna båda äro fasta, mer eller mindre lätt smältbara ämnen. De äro dock af naturliga skäl svåra att få fullt rena.

I sammanhang härmed må anmärkas, att amylsulfid föranleder en reaktion af helt annan art och med genomgripande förändring af det helas byggnad, i det produkten, såsom endast kan ske under samtidigt frigörande af etylsulfid och amyklorid, öfverföres till ett derivat af den 2-atomiga vätesvafvan, *plato-*

svafvelamyl $\text{Pt} \begin{matrix} \text{II} \\ \text{SC}^5\text{H}^{11} \end{matrix}$, som med de nu ifrågavarande kropparne har ingenting gemensamt.

Häraf följer, att ej alla alkoholsulfider ge lika tacksamt material för arbeten åt nu angifna håll. Särdeles märkligt är, att tendensen till denna för radikalen amylo så utmärkande reaktion, om också ej i samma grad, äfven gör sig gällande hos den enklast sammansatta eller metylradikalen, hvilket närmare förklarar det förut (s. 259) med afseende å denna angifna.

Emellertid är fältet särdeles vidtsträckt, så vidt det skulle uttömmande bearbetas, då icke endast etylradikalen kan utbytas delvis eller helt och hållet mot andra alkoholradikaler, utan ock platinans för det hela grundläggande roll öfvertagas af en annan metall, om också deras antal, vid hvilka en större beständighet är att påräkna, alltid måste vara jemförelsevis ringa. Mest

lofvande måste alltid platinametallerna vara. Särskildt vore af ej ringa intresse, äfven med afseende på qväfvebasernas konstitution, att vid en sesquioxidbildande metall såsom t. ex. rhodium åtminstone få genom försök afgjort, huru många molekyler sulfid (t. ex. 4 eller 6) som vid metallen bindas, så vidt annars dess förmåga att binda det tetravalenta svafflet är i aflägsnaste mån jemförlig med den nu ådagalagda utomordentliga kraft, hvarmed ammoniakens pentavalenta qväfve deraf kvarhålles för gemensamt mötande af de negativa radikalernas angrepp, på sin höjd jemförlig med kobalticums förmåga att vid sig binda cyan för bildningen af en i motsatt riktning verkande sammansatt radikal.

Slutligen behöfver knappt anmärkas, att en vidare uppgift kan blifva at framställa mellanformer mellan de rena qväfve- och svafvelbaserna, liksom analoga föreningar med andra elementer af svafflets naturliga grupp. De försök, jag i förra hänseendet anställt, måste vidare varieras.

Det torde emellertid som slutresultatet af det meddelade framgå, att härmed ett ytterligare kraftigt bevis vunnits för *svafflets 4-värdighet*.

Lund, i november 1882.
