

## Studien über organische Thiosäuren III;

von *Einar Biilmann*.

(Eingelaufen am 16. März 1906.)

In zwei früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich über eine Reihe organischer Säuren berichtet, welche aus aliphatischen Säuren durch Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms mit dem Reste der Xanthogensäure abgeleitet wurden und welche durch ihre leichte Spaltung unter Bildung der den Oxyssäuren entsprechenden Thiosäuren Interesse haben. In dieser Abhandlung möchte ich einige beiläufig gemachte Beobachtungen mittheilen, welche, ohne für die *Darstellung* der Thiosäuren von Bedeutung zu sein, an und für sich erwähnenswerth zu sein scheinen.

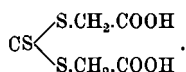
Lässt man Kaliumxanthogenat in wässriger Lösung auf die wässrige Lösung eines Alkalisalzes einer halogensubstituirten Säure einwirken, und zwar indem man Temperatursteigerungen vermeidet, so entstehen Säuren, welche den Xanthogensäurerest an dem ursprünglichen Platze des Halogenatoms besitzen und welche ich Xanthogenatsäuren genannt habe. Erhitzt man aber die wässrige Lösung des Alkalisalzes einer solchen Xanthogenatsäure, z. B. Xanthogenatessigsäure,  $C_2H_5O.CS.S.CH_3.COOH$ , so treten Spaltungen ein unter Entwicklung von übelriechenden Gasen und Abscheiden eines Oeles, welches ich früher als thiokohlensaures Aethyl betrachtete, neuerdings aber in Experimenten, welche in grossem Maassstabe (180 g Xanthogenatessigsäure) ausgeführt wurden, vergeblich mit diesem Ester zu identificiren versuchte. Wird die wässrige, gelb gewordene Lösung mit Säure übersättigt, so scheidet sich ein gelber, schön krystallisirter Körper aus, welcher ein Derivat der Tri-thiokohlensäure ist. Säuren dieser Art sind selbstverständlich auch erhältlich ohne vorausgehende Isolirung der Xanthogenat-

<sup>1)</sup> Diese Annalen **339**, 351 (1905) und vorstehende Abhandlung.

säuren, indem man einfach das Reaktionsgemisch erhitzt, und endlich können sie auch gewonnen werden durch Einwirkung von Kaliumtrithiocarbonat auf eine wässrige Lösung eines Alkalisalzes einer halogensubstituirten Säure.

Etwa  $\frac{3}{4}$  Jahr nach der Veröffentlichung meiner Untersuchungen in dänischer Sprache hat B. Holmberg<sup>2)</sup> eine interessante Mittheilung über denselben Gegenstand gemacht und dabei meine Resultate in einer Weise besprochen, welche mich zu einer Erwiderung zwingt; doch sollen erst meine eigenen, deutsch bisher nicht mitgetheilten Versuchsergebnisse in möglichster Kürze beschrieben werden. Sie umfassen theils Derivate der Trithiokohlensäure, theils solche der Aethylthiokohlensäure und endlich ein eigenthümliches Kaliumthiocarbonat.

### 1. Trithiocarbonatessigsäure,



Diese Säure habe ich auf drei Weisen gewonnen: durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumxanthogenat und chlor-essigsäurem Natrium in wässriger Lösung, durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von xanthogenatessigsäurem Alkali und endlich durch Einwirkung von Kaliumtrithiocarbonat auf eine wässrige Lösung von chlor-essigsäurem Natrium. Das Reactionsproduct war in allen drei Fällen dasselbe: die früher nicht bekannte Trithiocarbonatessigsäure.

1)  $\frac{1}{10}$  g-Mol. (18 g) Xanthogenatessigsäure wurden in 125 ccm Wasser unter Zugabe von Soda bis zu noch schwach saurer Reaction gelöst und einige Zeit zum Sieden erhitzt; es wurde ein Gas entwickelt, welches in Alkohol leicht löslich war und mit Barytwasser und Bleiacetatlösung Niederschläge von Baryumcarbonat und Bleisulfid gab. Ich sehe das Gas als Carbonylsulfid an (Holmberg meint, vielleicht mit Recht, dass es die Hydrolyseproducte dieses Körpers seien: Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas). Mit den Wasserdämpfen destillirte ein Oel oder ein Gemisch von mehreren öligen Substanzen, über deren Art es noch nicht gelang

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] **71**, 264 (1905).

Auskunft zu schaffen. Die rückständige wässrige Lösung enthält ziemlich viel Thioglycolsäure; beim Ansäuern mit einer Mineralsäure wurden 2—3 g Trithiocarbonatessigsäure gefällt.

2)  $\frac{2}{10}$  g-Mol. Chloressigsäure (19 g) wurden bei Neutralisation mit Soda (circa 11 g) in 60 ccm Wasser gelöst, und die Lösung wurde mit  $\frac{2}{10}$  g-Mol. Kaliumxanthogenat versetzt. Die Mischung wurde vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, die wässrige Lösung filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Es wurden 11 g der neuen Säure gefällt.

3)  $\frac{2}{10}$  g-Mol. Chloressigsäure (19 g) wurden in 100 ccm 2-norm.-Kalilauge gelöst und mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von Kaliumtrithiocarbonat versetzt. Unter beträchtlicher Temperatursteigerung trat die Einwirkung sofort ein, die ursprünglich rothe Flüssigkeit wird rein gelb und es wird ein Gas entwickelt. Beim Ansäuern mit Salzsäure wurde die Trithiocarbonatessigsäure gefällt. Ausbeute 13 g, berechnet 22,6 g.

Die Säure ist ein schöner, gelber Körper, welcher in Rhomben oder sechseitigen Blättern krystallisirt. Sie schmilzt bei 170—171° und wird bei etwas höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist sie äusserst schwer löslich, leichter in warmem als in kaltem. In Aceton ist sie leicht löslich; auch von Alkohol, Aether und heissem Chloroform wird sie leicht gelöst.

Die Zusammensetzung wurde durch Analyse, Aequivalentbestimmung und Molekulargewichtsbestimmung festgestellt.

0,2231 g gaben 0,2187 CO<sub>2</sub> und 0,0517 H<sub>2</sub>O.

0,1225 g „ 0,3754 BaSO<sub>4</sub>.

|   | Berechnet für   | Gefunden |
|---|---|----------|
|   | <u>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub></u> |          |
| C | 26,52   | 26,73    |
| H | 2,68  | 2,60     |
| S | 42,51   | 42,08    |

0,1873 g entsprechen 3,10 ccm Natronlauge (10 ccm dieser neutralisiren 10,6 ccm 0,5050 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

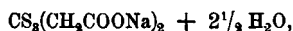
|       | Berechnet für   | Gefunden |
|-------|---|----------|
|       | <u>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>O<sub>4</sub></u> |          |
|       | <u>2</u>  |          |
| Aequ. | 113,12  | 111      |

0,2655 g in 17,77 g Aceton; molekulare Siedepunktserhöhung  $17,1^{\circ}$ ;  
beobachtete Siedepunktserhöhung  $0,110^{\circ}$ .

|         | Berechnet für  | Gefunden |
|---------|----------------|----------|
|         | $C_8H_8S_3O_4$ |          |
| Molgew. | 226,24         | 232      |

Die Trithiocarbonatessigsäure ist viel widerstandsfähiger als die Xanthogenatessigsäure. Sie wird nur in geringem Grade beim Kochen mit Wasser zersetzt; es entsteht dabei etwas Thioglycolsäure. Auch die wässrigen Lösungen der Alkalisalze können fast ohne Zersetzung eingeeengt werden, und selbst durch ein kurz dauerndes Kochen mit Ammoniakwasser wird sie nur zum geringen Theile zersetzt. Sie ist eine verhältnissmässig starke Säure und wird aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Ansäuern mit Essigsäure nicht gefällt.

*Trithiocarbonatessigsäures Natrium,*



wurde erhalten durch Auflösung der Säure in 20 g warmem Wasser unter Zugabe von Soda bei noch schwach saurer Reaction. Beim Einengen der wässrigen Lösung wurde ein Theil des Salzes grobkrySTALLINISCH gewonnen. Es wurde mit 50 procentigem Alkohol und dann mit absolutem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1,9 g; die Mutterlauge wurde mit Alkohol gefällt und gab noch 2,5 g, also 4,4 g; berechnet 5,7 g. Das Salz reagirt neutral und ist ein gelber, schön krystallisirter Körper.

0,4205 g gaben 0,1840  $Na_2SO_4$ .

0,2392 g „ bei  $110-120^{\circ}$  0,0335  $H_2O$ .

|        | Berechnet für                          | Gefunden |
|--------|--|----------|
|        | $CS_3(CH_3COONa)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ |          |
| Na     | 14,62                                  | 14,39    |
| $H_2O$ | 14,28                                  | 14,00    |

Holmberg (loc. cit. Seite 284) meint nun gefunden zu haben, dass dieses Salz drei Mol. Krystallwasser hat, aber nur  $2\frac{1}{2}$  Mol. abgibt. Er schreibt: „Das letzte halbe Molekül ist somit nicht zu entfernen. Dies hat Biilmann übersehen,

wofür er, sich auf eine Wasserbestimmung und eine Natriumbestimmung, die 14,39 pC. Na lieferte, stützend, dem Salz die Formel  $(\text{NaOCOCH}_2)_2\text{CS}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  zuteilt.“

Betrachten wir nun die Analysenergebnisse und berechnen Na, S, H und  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser für  $2\frac{1}{2}$  und 3 Mol. Wasser, dann haben wir:

|                                  | Berechnet für                            |                                    |                         | Gefunden |          |
|----------------------------------|--|------------------------------------|-------------------------|----------|----------|
|                                  | $\text{CS}_3(\text{CH}_2\text{COONa})_2$ | $+ 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | $+ 3\text{H}_2\text{O}$ | 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    |

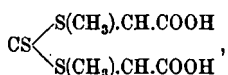
Niemand möchte wohl hier behaupten, dass diese Analysen einer Formel mit  $3\text{H}_2\text{O}$  den Vorzug geben; denn die Wasserstoffbestimmung kann nicht ausschlaggebend sein, weil Holmberg's Wasserstoffbestimmungen in einigen Fällen (loc. cit. Seite 283 und 288) mit bis 20—30 pC. ihres Werthes abweichend sind.

*Trithiocarbonatessigsäures Methyl*,  $\text{CS}_3(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$ , wurde gewonnen durch Auflösung von 2,3 g der Säure in 10 ccm Methylalkohol, Sättigung mit Chlorwasserstoffgas und Verdampfen auf dem Wasserbade. Das rückständige Oel wurde mit sodahaltigem Wasser gewaschen und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, bei gewöhnlicher Temperatur eingeeengt und der Rest in den Exsiccator gestellt. Erst nach fünf Monaten kristallisierte das Oel, aber dann vollständig. Ausbeute 2,25 g, berechnet 2,59 g.

0,2930 g gaben 0,3511  $\text{CO}_2$  und 0,1030  $\text{H}_2\text{O}$ .

|   | Berechnet für                                 | Gefunden |
|---|---|----------|
|   | $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_3$ |          |
| C | 33,03   | 32,68    |
| H | 3,97  | 3,96     |

Auch  $\alpha$ -Trithiocarbonatpropionsäure,



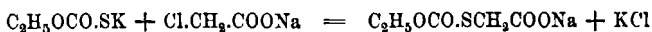
und  $\beta$ -Trithiocarbonatpropionsäure,  $\text{CS}_3(\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH})_2$ , habe ich dargestellt, und zwar durch Reaction zwischen Kaliumtrithiocarbonat und  $\alpha$ -Brompropionsäure bezw.  $\beta$ -Jodpropionsäure. Holmberg hat nun auch diesen Körper untersucht und meine Resultate haben somit in diesem Punkte weniger Interesse; auch hat dieser Forscher die  $\alpha$ -Trithiocarbonatpropionsäure krystallisirt erhalten, während ich sie nur als Oel isoliren konnte. Ich möchte deshalb hier nur auf meine dänische Abhandlung hinweisen und eine Analyse des Calciumsalzes der  $\alpha$ -Trithiocarbonatpropionsäure mittheilen. Es wurde erhalten durch Erhitzen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat und Fällung mit viel Alkohol. Für die Analyse wurde es bei  $110^\circ$  bis  $120^\circ$  getrocknet.

0,3463 g gaben (bei Fällung mit Ammoniumoxalat) 0,0624 CaO.

|    | Berechnet für                                     | Gefunden |
|----|---|----------|
|    | $\text{CS}_3(\text{CH}_3\text{CHCOO})_2\text{Ca}$ |          |
| Ca | 13,69   | 13,66    |

## 2. Aethylthiolcarbonatessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.S.CH}_2\text{COOH}$ .

Diese eigenthümliche Verbindung erhielt ich durch Einwirkung von thiolkohlensaurem Kalium auf Kaliumxanthogenat. 0,1 g-Mol. (9,5 g) Chloressigsäure wurde bei Neutralisation mit Soda in 35 ccm Wasser gelöst und mit 0,1 g-Mol. thiolkohlensaurem Kalium (14,4 g) versetzt; etwas später wurden noch 3 g zugegeben. Am nächsten Tage wurde ein abgeschiedener Niederschlag durch Zugabe von 30 ccm Wasser gelöst, und die Aethylthiolcarbonatessigsäure, welche nach der Gleichung



gebildet war, wurde mit 15 ccm 30 procentiger Salzsäure gefällt. Sie fiel als farbloses, schweres Oel aus, welches ausser

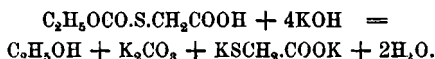
der Säure noch etwas Wasser und Chloralkalimetall enthält. Das abgetrennte Oel wurde deshalb in 3—4 Vol. reinem Aether aufgenommen, filtrirt und in einen Fractionirkolben gebracht. Hier wurde erst Aether abdestillirt auf dem Wasserbade, dann die letzten Spuren Wasser in Vacuum bei 110—115° und 20 mm Druck. Der ganz farblose und wasserklare Rückstand krystallisirte vollständig bei 0° und schmolz bei 28—29°. Ausbeute 8,4 g, berechnet 16,4 g.

0,3848 g gaben 0,5145 CO<sub>2</sub> und 0,1630 H<sub>2</sub>O.

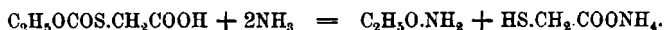
|   | Berechnet für                                  | Gefunden |
|---|--|----------|
|   | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S |          |
| C | 36,55  | 36,47    |
| H | 4,92   | 4,74     |

Das Aequivalentgewicht wurde durch Titration mit Natron bestimmt: 1,0271 g der Säure neutralisirten 11,0 ccm Natronlösung, entsprechend 13,87 ccm 0,4542 n-Schwefelsäure. Berechnet 13,74 ccm der Säure.

Aethylthiolcarbonatessigsäure ist äusserst hygroskopisch und selbst ganz winzige Wassermengen verhindern ihre Krystallisation; doch ist sie in Wasser ziemlich schwer löslich und es entstehen also beim Versetzen der Säure mit wenig Wasser zwei Schichten: eine Lösung von Wasser in der Säure und eine solche von der Säure in Wasser. Ganz eigenthümlich scheint es, dass die feuchte Säure Chloralkalimetall löst. In manchen organischen Solventien, wie Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol, ist die Säure leicht löslich, in warmem Ligroin nur wenig und in kaltem noch weniger. Die Säure scheint beständiger zu sein, wie die Xanthogenatessigsäure. Von alkoholischem Kali wird sie bei Wasserbadtemperatur rasch zersetzt, indem Alkohol, Kaliumcarbonat und thio-glycolsäures Kalium entstehen:



Alkoholisches Ammoniak zersetzt sie in Thio-glycolsäure und Xanthogenamid:



*Aethylthiolcarbonatessigsäures Kalium*,  $C_5H_7O_4SK$ , wurde erhalten durch Auflösung von 2,5 g der Säure in 5 ccm absolutem Alkohol, Zugabe von alkoholischer Kalilauge bis zu noch schwach saurer Reaction und Versetzen mit 3—4 Vol. Aether. Der gefällte weisse, seideglänzende Niederschlag wurde mit Aether gewaschen und nach kurzem Trocknen bei etwa  $90^0$  analysirt; Ausbeute 2,2 g.

0,4035 g gaben 0,1758 und 0,1758  $K_2SO_4$ .

|   | Berechnet für | Gefunden |
|---|---------------|----------|
|   | $C_5H_7O_4SK$ |          |
| K | 19,34         | 19,13    |

Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich und zerfliesst rasch an feuchter Luft. Auch in absolutem Alkohol ist das Salz etwas löslich.

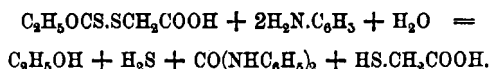
### 3. *Xanthogenamid und Xanthogenanilid.*

Wie in meinen früheren Mittheilungen schon öfters bemerkt wurde, entsteht bei der Zersetzung der „Xanthogenat“-Säuren mit Ammoniak Xanthogenamid, welches durch Ausäthern beseitigt werden muss; sehr leicht gewinnt man nun aus diesen Lösungen das bisher ziemlich schwer zugängliche Amid, indem man den Aether langsam verdampft und den Rückstand über Schwefelsäure trocknet. Aus 45 g Xanthogenatessigsäure wurden so 21,1 g Xanthogenamid gewonnen; berechnet 26,25 g. Das Amid ist ziemlich leicht flüchtig; man darf deshalb nur in warmem Wasser erhitzen, so lange der Aether noch lebhaft siedet, während der letzte Rest des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur verdampft wird. Holmberg (loc. cit. 273—274, Anm.) hat meine dänische Mittheilung über diesen Gegenstand nicht verstanden, und ein als Citat angegebener Satz wird durch die von Holmberg eingeschobene Paranthese („bei der Aetherextraction nämlich“) sinnlos. Ich wünsche nicht näher hierauf einzugehen.

Lässt man nicht Ammoniak sondern Anilin auf Xanthogenatessigsäure in alkoholischer Lösung einwirken, dann ent-



steht als Hauptproduct das zu erwartende Xanthogenanilid,  $C_2H_5OCS.NH.C_6H_5$ , welches zuerst von Hofmann<sup>3)</sup> aus Phenylsenföf und Alkohol erhalten wurde; nebenbei findet aber eine Nebenreaction statt, bei welcher Schwefelwasserstoffgas entbunden wird und ein Niederschlag von äusserst schwerlöslichem Diphenylharnstoff sich abscheidet. Die Bildung dieses schwefelfreien Körpers lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Diese Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar sowohl wenn überschüssiges Anilin zugegeben wird, als auch wenn man weniger als ein Mol. Anilin verwendet. Zur Darstellung des Xanthogenanilids wurden 9 g Xanthogenatessigsäure in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 15 g Anilin versetzt; nach drei Tagen wurde der Diphenylharnstoff abfiltrirt und das Filtrat in mässig verdünnte Salzsäure gegossen. Das Xanthogenanilid fiel dabei krystallinisch aus. Ausbeute 80 pC. der Theorie. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol schmolz es bei 69°, Bamberger<sup>4)</sup> hat 68—69° gefunden, Liebermann<sup>5)</sup> giebt 71—72° an.

#### 4. Ueber ein Kaliumtrithiocarbonat, $K_4H_3C_3S_8O_2$ .

Die Salze der gewöhnlichen Thiokohlensäure wurden zuerst von Zeise<sup>6)</sup> und von Berzelius<sup>7)</sup> gewonnen und untersucht. Pribram<sup>8)</sup> hat vor einigen Jahren ein gutes Verfahren zur Darstellung einer Lösung des Kaliumsalzes veröffentlicht, die Darstellung des Kaliumsalzes in festem Zustande

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 120 (1869).

<sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2651 (1881); **15**, 2164 (1882).

<sup>5)</sup> Diese Annalen **207**, 145 (1881).

<sup>6)</sup> Schweigger's Journ. f. pract. Chem. **41**, 105 (1824).

<sup>7)</sup> Poggendorff's Ann. **6**, 450 (1826).

<sup>8)</sup> Sitzungsber. d. k. k. Akademie d. Wiss., Wien, math. naturw. Kl. **101**, II, 506.

ist aber mit Schwierigkeiten verbunden. Bei einigen Versuchen, welche vergeblich die Beseitigung dieser Schwierigkeiten anstrebten, erhielt ich ein Kaliumsalz der angeführten Zusammensetzung, und zwar auf folgende Weise:

Wird absolute alkoholische Kalilauge mit Schwefelwasserstoffgas vollständig gesättigt und dann mit Schwefelkohlenstoff versetzt, dann wird ein rothgelber, krystallinischer Körper niedergeschlagen, welcher Schwefel und Kalium etwa im Atomverhältnis  $S:K = 1,33$ , und zwar am nächsten, wenn der Niederschlag sofort abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wird. Es seien die Ergebnisse kurz mitgetheilt.

a. 50 ccm 1,02 normaler absoluter alkoholischer Kalilauge wurden mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, mit 50 ccm derselben Lauge und dann mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 5,4 g.

Gefunden 44,68 pC. S, 39,68 pC. K.  $S:K = 1,375:1$ .

b. 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und mit 18 ccm Schwefelkohlenstoff + 18 ccm absolutem Alkohol versetzt. Auf dem Wasserbade erhitzt. Ausbeute nach Kochen während 12 Stunden 12—13 g.

Gefunden 41,87 pC. S, 36,81 pC. K.  $S:K = 1,4:1$ .

c. Wie b, aber mit 7 ccm Schwefelkohlenstoff, kein Erhitzen, Stehenlassen während  $5 \times 24$  Stunden.

Gefunden 41,66 pC. S, 37,59 pC. K.  $S:K = 1,35:1$ .

Bei fortgesetztem Trocknen über Schwefelsäure zwar Gewichtsabnahme,  $S:K$  aber unverändert.

d. 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff in 50 ccm Alkohol versetzt. Niederschlag sofort abfiltrirt, zwei Tage über Schwefelsäure in Vacuum getrocknet. Ausbeute 9 g.

Gefunden 42,16 pC. S, 38,56 pC. K.  $S:K = 1,335:1$ .

e. Wie d, das Salz aber in Wasserstoffstrom sechs Stunden bei  $35-60^{\circ}$ , zwölf Stunden bei  $145^{\circ}$  getrocknet. Gewichtsver-

lust circa 25 pC. Weitere 24 Stunden bei 145°: Gewichtsverlust 0,1 pC.

Gefunden 45,73 pC. S, 42,17 pC. K. S : K = 1,324 : 1.

0,5698 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1430 g CO<sub>2</sub>, d. i. 6,85 pC. C. Wasserstoffbestimmung unbrauchbar wegen Hygroskopicität der Substanz, welche sich während des Vermischens der abgewogenen Körpermenge mit Bleichromat geltend macht.

|   | Berechnet für<br>K <sub>6</sub> C <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S <sub>8</sub> H <sub>2</sub> | Gefunden |
|---|---|----------|
| K | 41,84   | 42,12    |
| C | 6,81  | 6,85     |
| S | 45,69   | 45,73    |

Holmberg hat nun (loc. cit. 294) versucht, theilweise nach meinen Angaben, diesen Körper darzustellen, findet aber, dass ein Salz von der Formel K<sub>6</sub>C<sub>3</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub>H<sub>2</sub> nicht erhalten wird, es entsteht nur K<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>. Diese Behauptung stützt Holmberg auf folgende Analyse:

|   | Berechnet für<br>K <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> | Gefunden<br>(von Holmberg) |
|---|---|----------------------------|
| K | 41,98   | 42,32                      |
| S | 51,57   | 48,44 49,01                |

Wird aber aus diesen Analysen das Verhältniss S:K berechnet, dann findet man

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

also Zahlenwerthe, welche mit den von mir im Versuch b. erhaltenen übereinstimmen und welche als Beweis für die Bildung eines Salzes K<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> (S:K = 1,5) nicht brauchbar zu sein scheinen.

---