

$\text{KOCOCH}_2\text{S}$   
 $\vdots$   
 $\text{KOCOCH}_2\text{S}$

Das saure Kalisalz,  $\vdots + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus siedendem Alkokol in Nadeln. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

K	39.1	16.42	16.53	—
S <sub>2</sub>	64	26.87	26.54	26.20
H <sub>2</sub> O	18	7.57	7.87	—
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	117	49.14	—	—
KS <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	238.1	100.00	—	—

Das neutrale Baryumsalz,  $\text{Ba} \begin{matrix} \text{OCOCH}_2\text{S} \\ \text{OCOCH}_2\text{S} \end{matrix} + 4\text{H}_2\text{O}$ , ist dadurch ausgezeichnet, dass es bei Zusatz einer kleinen Quantität Alkohol aus seiner Lösung gefällt wird. Es wird dabei zuerst amorph, nach einiger Zeit aber krystallinisch erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 2 Moleküle Wasser, das übrige bei 100°.

Ba	137	35.22	34.51
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	180	46.28	—
4H <sub>2</sub> O	72	18.50	18.69
Ba S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O	389	100.00	—
Ba	137	38.81	38.89
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	180	50.99	—
2H <sub>2</sub> O	36	10.20	—
Ba S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	353	100.00	—

Der Aethyläther wird aus der Säure und absolutem Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas leicht erhalten. Er ist ein dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, mit einem im höchsten Grade unangenehmen und lange anhängenden Geruch. Er destillirt bei etwa 280° unter theilweiser Zersetzung. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aether setzt sich nach einiger Zeit das Amid in nierenförmigen Krystallaggregaten ab. In siedendem Alkohol ist es leicht, in kaltem schwer löslich. Schmelzpunkt 155°.

### 80. Peter Claësson: Ueber eine charakteristische Farbenreaktion der Sulphydrate.

(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Andreasch<sup>1)</sup> hat auf die intensive Farbenreaktion aufmerksam gemacht, welche Eisenchlorid in der Lösung von thioglycolsäuren Salzen hervorbringt. Die Lösungen werden nämlich tief roth gefärbt. Er nimmt an, dass sie von der Bildung einer Ferrithioglycolsäure bedingt ist. Ich bin ganz derselben Meinung und diese wird da-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1890.

durch gestützt, dass ein kleiner Zusatz von Eisenchlorid die Oxydation der Thioglycolsäure mittelst Luft bedeutend beschleunigt, was natürlich durch eine wechselnde Oxydation und Reduktion bedingt ist. Andreasch glaubt, dass diese Reaktion mir und anderen Forschern, die sich mit dieser Säure beschäftigt haben, entgangen ist; ist es dies aber meines Theils wenigstens nicht der Fall. Ich habe sie nicht erwähnt, weil ich wusste, dass sie nicht allein der Thioglycolsäure zukommt. Bei meinen vielfältigen Arbeiten mit Sulfhydraten habe ich dieselbe Reaktion bei ihnen oftmals wahrgenommen und sofort erkannt, dass sie von denselben Ursachen abhängt, welche die bekannte rothe Farbe bedingen, welche Rhodankalium und Eisenoxydsalze mit einander geben. In der That scheint nun diese Eisenreaktion alle Sulfhydrate ohne Ausnahme zu charakterisiren. Da diese Thatsache von Bedeutung sein kann bei Feststellung von der Constitution schwefelhaltiger Verbindungen, so will ich hier meine Fachgenossen kurz darauf aufmerksam machen. Sulfide und Bisulfide geben nämlich keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid.

Ich habe folgende Verbindungen geprüft:

Methylsulfhydrat wird dunkel rothbraun gefärbt.

Aethylsulfhydrat - - - -

Amylsulfhydrat - - - -

Benzolsulfhydrat - - - -

Toluolsulfhydrat - - - -

Toluoldisulfhydrat - - - -

Thiacetsäure - - - -

Thioglycolsäure wird dunkel rothviolett gefärbt.

Thiomilchsäure wird in derselben Weise gefärbt.

Rhodanmetalle werden dunkelroth gefärbt.

Unterschwefligsaure Salze werden in derselben Weise gefärbt.

Sulfhydrate der Alkalien und alkalischen Erden werden grün gefärbt.

Alle zeigen somit in der That mit Eisenchlorid scharfe Farbenreaktionen, die entweder blutroth oder dunkelroth, mit einem Spielen in braun oder violett, sind; nur die Metallsulfhydrate geben eine beinahe rein grüne Farbe.

Die Reaktion wurde in derselben Weise, wie Andreasch angiebt, vorgenommen. Ein wenig von der Substanz wurde je nach seiner Natur in Wasser oder Alkohol gelöst. Darnach wurde etwas Ammoniak- und einige Tropfen sehr verdünnter Eisenchloridlösung zugesetzt. Die Farbe tritt sogleich ein. Die Reaktion ist im Allgemeinen sehr scharf, nach einer Zeit verschwindet aber die Farbe wegen Reduktion. Diese Reduktion geht am schnellsten bei den unterschwefligsauren Salzen vor sich; hier ist auch die Reaktion weniger intensiv.