

### 328. Alfred Schwicker: Beiträge zur Kenntniss der Sulfite und Thiosulfate.

(Vorgelegt in der k. ung. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Prof. C. v. Than am 24. Juni 1889.)

[Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Fasst man die schwefelige Säure asymmetrisch (mit der Formel  $H.SO_2.OH$ )<sup>vi</sup> constituirt auf, so besitzen die beiden Wasserstoffatome verschiedene Stellungen, und es sind — worauf schon A. Michaelis<sup>1)</sup> hinwies — isomere Doppelsalze möglich, mit Natrium und Kalium z. B.  $KSO_2.ONa$  und  $NaSO_2.OK$ . Das erste Salz enthält das Kalium direct an Schwefel gebunden, das Natrium aber durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms; im zweiten Salze umgekehrt.

Ausserdem erscheint es wahrscheinlich, dass diese Doppelsalze in isomere Thiosulfate überführt werden können. In einer vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup> deutete ich die Resultate meiner diesbezüglichen Versuche an, deren Fortsetzung und Erweiterung hiermit vorliegen.

Im Laufe meiner Untersuchungen publicirte A. Röhrig<sup>3)</sup> eine grössere Abhandlung über Sulfite, unter Anderem eine kurze Notiz und Analysen über Doppelsalze der Natriumkaliumsulfite, zugleich behält sich der Verfasser das Recht der Veröffentlichung weiterer etwaiger Resultate vor. Dies berücksichtigend, stand ich von genaueren Untersuchungen der von mir dargestellten Natriumkaliumsulfite ab und gebe auch nachfolgend nur zwei Analysen der beiden bei den ersten Versuchen erhaltenen Salze, welche Hrn. Röhrig's Angaben im Wesentlichen bestätigen.

I. Eine concentrirte Lösung von Kaliumhydro-sulfit ( $H.SO_3K$ ) wurde mit entsprechender Menge Natriumcarbonat gesättigt. Aus der Lösung schieden sich über Schwefelsäure im Exsiccator nach längerer Zeit gelbliche, harte Krystalle ab. Von der zwischen Filtrirpapier getrockneten Substanz gaben:

0.4728 g mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0.5378 g  $NaKSO_4$ <sup>4)</sup>.

0.4980 g mit Königswasser oxydirt 0.6554 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $NaKSO_3 + 2H_2O$
NaKO	43.48	43.82 pCt.
SO <sub>2</sub>	36.14	35.95 »
2H <sub>2</sub> O	20.38 (diff.)	20.22 »
		100.00 pCt.

<sup>1)</sup> Graham-Otto, Lehrb. d. Chem. I, 635.

<sup>2)</sup> Math.-Naturwiss. Berichte aus Ungarn 6, 151—153.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 250.

<sup>4)</sup> Im geglühten Rückstand wurde das Sulfat bestimmt; es berechnen sich für  $NaKSO_4$  60.76 pCt.  $SO_4$ , gefunden wurden 60.67 pCt. Die Zusammensetzung des obigen Sulfites ist demnach:  $NaKSO_3 + 2H_2O$ .

II. Aus einer concentrirten Lösung von Natriumkaliumsulfid, erhalten durch genaues Neutralisiren von Natriumhydrosulfid ( $\text{HSO}_3\text{Na}$ ) mit äquivalenter Menge Kaliumcarbonat, schieden sich über Schwefelsäure kleine, gelbliche, undeutliche Krystalle ab.

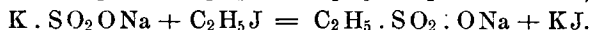
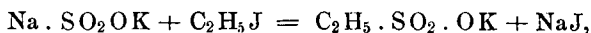
0.9074 g der trockenen Substanz gaben 0.8960 g  $\text{NaKSO}_4$  <sup>1)</sup>.

0.7708 g mit Bromwasser oxydirt 1.1340 g Baryumsulfat.

Hieraus ergibt sich die Formel  $\text{NaKSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet
$\text{NaKO}$	48.74	48.76 pCt.
$\text{SO}_2$	40.41	40.00 »
$\text{H}_2\text{O}$	10.85 (diff.)	11.24 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Lösungen der Sulfite entsteht äthylsulfo-saures Salz (Strecker's Reaction<sup>2)</sup>). Da es sehr wahrscheinlich ist, dass in der Aethylsulfo-säure der Schwefel das Aethyl direct gebunden enthält,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ , lässt es sich annehmen, dass das durch Aethyl substituirte Metall dieselbe Stellung einnahm. Somit stand zu erwarten — die asymmetrische Constitution der Natriumkaliumsulfite vorausgesetzt —, dass das Aethyl in dem einen Salze nur Natrium, im anderen aber nur Kalium ersetzen und daher die Reactionsproducte hier äthylsulfo-saures Natrium, dort äthylsulfo-saures Kalium sein würden:



Das Aethyljodid wirkt in geschlossenen Röhren bei  $140^\circ \text{C}$ . glatt auf Sulfitlösungen. Eine durch die Temperatur und den Druck veranlasste moleculare Umlagerung — womit man die Entstehung der sulfosauren Salze bei der Strecker'schen Reaction zu erklären suchte — ist nicht sehr wahrscheinlich, denn es wandelt Aethyljodid eine Sulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit vollständig in äthylsulfo-saures Salz um. Einfache Substitution ist also wahrscheinlicher.

Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der Inhalt der Röhren zur Trockniss eingedampft und aus dem Rückstand mit heissem, starkem Alkohol Doppelverbindungen der äthylsulfo-sauren Salze mit Jodiden<sup>3)</sup> ausgezogen und diese durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

I.  $\text{NaKSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten aus Kaliumhydrosulfid durch Neutralisiren mit entsprechender Menge Natriumcarbonat, mit Aethyljodid in bezeichneter

<sup>1)</sup> Als solches durch eine Bestimmung des  $\text{SO}_4$  identificirt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 90.

<sup>3)</sup> Bender, Ann. Chem. Pharm. 148, 98.

Weise behandelt, ergab aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt ein weisses, in Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung  $4C_2H_5SO_2OK, NaJ$ .

Bei der Analyse gaben:

I. 0.2172 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0.1194 g Sulfat <sup>1)</sup>.

II. 0.2626 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0.1440 g Sulfat.

I. 0.2706 g Substanz mit Silbernitrat gaben 0.0864 g Jodsilber.

II. 0.8956 g Substanz mit Silbernitrat gaben 0.2904 g »

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Na, 2K <sub>2</sub>	23.75	23.74	24.12 pCt.
J	17.26	17.51	17.11 »

II.  $KNaSO_3 + H_2O$ , durch Neutralisation von Natriumhydrosulfit mit Kaliumcarbonat, wurde mit Aethyljodid erhitzt, es resultirte ein weisses, glänzendes Salz, dessen Zusammensetzung:  $4C_2H_5 \cdot SO_2ONa + KJ$  gefunden wurde.

I. 0.6162 g Substanz gaben 0.3318 g Sulfat <sup>2)</sup>.

II. 0.5770 » » » 0.3106 » »

III. 0.1190 » » » 0.0666 » »

0.2706 » » » 0.0914 » Jodsilber.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
K, 2Na <sub>2</sub>	19.01	19.01	18.90	18.87 pCt.
J	18.26	—	—	18.29 »

Die erhaltenen Werthe sind nur annähernde. Bei der bekannten schwierigen Reindarstellung der auf diesem Wege erhaltenen sulfonsauren Salze ist es nicht anders möglich. Auch trübten Nebenreactionen (Umsetzung der gebildeten Jodide mit den äthylsulfosauren Salzen) die Resultate einigermaassen. Als unumstösslicher Beweis kann die angeführte Reaction nicht gelten, doch ist aus ihr das Streben des Aethyls, in den Sulfiten immer nur an einer bestimmten Stelle ein Metall zu substituiren, klar ersichtlich.

#### Doppelsalze der Natriumkaliumsulfite mit sauren Sulfiten.

Natriumsulfit giebt mit saurem Natriumsulfit keine Doppelverbindung, ebensowenig Kaliumsulfit mit Kaliumhydrosulfit. Aus den Lösungen krystallisiren wieder Natriumsulfit resp. Kaliumhydrosulfit aus.

Mischt man aber im Verhältniss der Moleculargewichte Lösungen von Natriumkaliumsulfit (I oder II) mit Natriumhydrosulfit, oder sättigt eine Natriumhydrosulfitlösung (2 Moleculargewichte) mit unge-

<sup>1)</sup> Dieser Rückstand war einer Analyse zufolge  $2K_2SO_4 + \frac{1}{2}Na_2SO_4$ .

<sup>2)</sup> Es erwies sich in diesem Falle als  $2Na_2SO_4 + \frac{1}{2}K_2SO_4$ .

nügender Menge ( $\frac{1}{2}$  Moleculargewicht) Kaliumcarbonat, so scheiden sich aus den entsprechend eingeengten Lösungen nach dem Erkalten (bei den nicht erhitzten nach einiger Zeit) wohlgebildete, grosse, ineinander verwachsene weisse Krystalltafeln ab. Die trockene Substanz hat die Zusammensetzung  $\text{HKNa}_2(\text{SO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  nach folgenden Daten der Analyse:

I. 1.2412 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 0.8932 g Sulfat <sup>1)</sup>.

II. 1.9240 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 1.3672 g Sulfat.

III. 1.6190 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 1.1620 g Sulfat.

I. 0.4404 g Substanz mit Bromwasser oxydirt gaben 0.6414 g Baryumsulfat.

II. 0.6456 » » » » » » 0.9410 » »

III. 0.4800 » » » » » » 0.7478 » »

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
$\text{Na}_2, \text{K}$	26.71	26.37	26.64	26.73 pCt.
$\text{SO}_3$	50.02	50.05	50.62	50.50 »

Dieses Doppelsalz ist beständig, erst nach längerem Stehen dunstet schweflige Säure ab; in geschlossenen Gefässen aufbewahrt wird es nach längerer Zeit feucht, und beim Oeffnen ist ein starker Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Beim Erhitzen und Glühen giebt es schweflige Säure ab, verhält sich also wie die schwefligsauren Salze. Es ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt sauer und verbindet sich im concentrirten Zustande unter Wärmeentwicklung mit Aceton, was auf das Vorhandensein eines sauren Sulfites (oder vielleicht Pyrosulfites) deutet.

Salze von derselben Zusammensetzung wie das oben besprochene entstehen, wenn man Natriumsulfitlösung mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfit zum Krystallisiren bringt oder durch die heissen concentrirten Lösungen der beiden Natriumkaliumsulfite Schwefeldioxyd leitet, bis dessen Geruch wahrnehmbar wird. Nach dem Erkalten der Lösungen scheidet sich das Salz aus. — Diese Salze scheinen mit dem schon beschriebenen identisch zu sein, so ist z. B. die Löslichkeit in Wasser bei allen annähernd gleich, bei  $15^\circ \text{C}$ . ungefähr 69.0 Gewichtstheile für 100 Gewichtstheile Wasser. Doch zeigten sich auch Abweichungen (z. B. in der Krystallgestalt), welche noch eingehenderes Studium erfordern.

Aus einer concentrirten Mischung von Natriumkaliumsulfitlösungen mit äquivalenten Mengen Kaliumhydrosulfit krystallisiren über Schwefelsäure nach einigen Tagen glänzende, wasserhelle Prismen,

<sup>1)</sup> Dieses war  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ , worin 62.87 pCt.  $\text{SO}_4$  sich berechnen; wiederholte Bestimmungen ergaben 62.61—63.00 pCt.  $\text{SO}_4$ .

deren Zusammensetzung  $\text{HNaK}_2(\text{SO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist und welche ihrem Verhalten nach den obigen Salzen gleichen.

- I. 0.8280 g Substanz gaben 0.6430 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 II. 0.8580 » » » 0.6680 » » »  
 0.4380 » » » 0.6600 » Baryumsulfat.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
$\text{K}_2, \text{Na}$	32.01	32.08	31.96 pCt.
$\text{SO}_3$	50.68	—	50.63 »

Natriumammoniumsulfid. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine concentrirte Lösung von Natriumhydrosulfid scheiden sich bald kleine, farblose Krystalle in grosser Menge ab; nach dem Umkrystallisiren erhält man sie in grösseren Tafeln. Ihre Zusammensetzung ist  $\text{H}(\text{NH}_4)\text{Na}_2(\text{SO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Von der Substanz gaben:

- I. 1.3164 g mit Schwefelsäure 0.6310 g Natriumsulfat.  
 II. 1.2790 » » » 0.6060 » »  
 III. 1.2620 » » » 0.6014 » »  
 1.0450 » » Bromwasser oxydirt 1.6398 g Baryumsulfat.  
 1.0840 » in Chlorid umgewandelt, mit Platinchlorid 0.3670 g Platin  
 = 0.0681 g Ammonium.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
$\text{Na}$	15.51	15.33	15.41	15.58 pCt.
$\text{NH}_4$	6.24	—	—	6.07 »
$\text{SO}_3$	53.87	—	—	53.87 »

Dieses Salz ist beständig, verliert erst nach längerem Stehen Ammoniak und schweflige Säure. Im Luftbade bis  $130^\circ\text{C}$ . erhitzt gehen Ammoniak, Wasser und schweflige Säure ab, als Rückstand bleibt  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Es berechnet sich hierfür ein Gewichtsverlust von 57.57 pCt., gefunden wurden 57.40 und 57.62 pCt.

In 100 Gewichtstheilen Wasser lösen sich bei  $15^\circ\text{C}$ . 48.5 Gewichtstheile; bei  $12.4^\circ\text{C}$ . 42.3 Gewichtstheile des Salzes. Die Lösungen reagieren sauer. — Dieses Salz scheint mit dem von Marignac<sup>1)</sup> beschriebenen identisch zu sein.

Es entsteht auch bei ungenügender Sättigung einer concentrirten sauren Ammoniumsulfidlösung mit Natriumcarbonat; mit dieser Darstellungsweise erhielt neuestens Tauber<sup>2)</sup> ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung er durch die Formel  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O}$  wiedergiebt.

Die hier beschriebenen sauren Doppelsalze können auch als Pyrosulfite aufgefasst werden, indem man ihre Formeln verdoppelt.

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. 1857, 118.

<sup>2)</sup> Jahrb. für chem. Techn. 1888, 444.

Es wären dann 1)  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$ , 2)  $2\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O}$  und 3)  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Diesbezüglich will ich Versuche anstellen.

#### Natriumkaliumthiosulfate.

A. Das unter I angeführte Natriumkaliumsulfid wurde in Thiosulfat überführt, und zwar auf folgende Weise: Zur Sulfidlösung fügte man bis zur dauernden gelblichen Färbung eine frisch bereitete concentrirte Lösung von Ammoniumpentasulfid. Nach dem Fortkochen des Ammoniaks wurde die Lösung von der sich abscheidenden kleinen Menge Schwefel abfiltrirt und auf dem Wasserbade entsprechend eingeeengt. Dieses Verfahren erwies sich zweckmässiger, als das des Kochens mit Schwefel, wo, wie ich mich überzeugte, stets ein Theil des Sulfites unverändert bleibt.

In der Thiosulfatlösung schossen nach einigen Tagen grössere, tafelförmige, wasserhelle Krystalle an. Sie besaßen die Zusammensetzung  $\text{NaKS}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

1.4660 g mit Schwefelsäure eingedampft und gegläht gaben 0.4290 g  $\text{NaKS}_2\text{O}_4$ .

0.9800 g mit Bromwasser oxydirt gaben 2.1800 g Baryumsulfat.

1.4660 g vorsichtig erhitzt verloren 0.2500 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Na, K	29.26	29.52 pCt.
$\text{S}_2\text{O}_3$	53.34	53.33 »
$2\text{H}_2\text{O}$	17.05	17.13 »

Dieses Natriumkaliumthiosulfat ist in Wasser sehr leicht löslich (100 Gewichtstheile lösen bei  $15^\circ\text{C}$ . 213.7 Gewichtstheile des Salzes), es besitzt das specifische Gewicht 1.970 (in Toluol und Benzol bei  $15^\circ\text{C}$ . bestimmt), sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr  $57^\circ\text{C}$ .

Um über die Constitution dieser Verbindung Aufschluss zu erhalten, wurde das Verfahren von H. Bunte<sup>1)</sup> benutzt. Aethylbromür (1 Moleculargewicht) wurde mit einer wässrigen Lösung des Natriumkaliumthiosulfates (1 Moleculargewicht) einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand, mit siedendem Alkohol ausgezogen, lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissen Alkohol: Kaliumäthylthiosulfat,  $\text{KC}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3$ , ein weisses, seideglänzendes Salz. Hiervon gaben:

I. 0.3800 g mit Schwefelsäure nach dem Glühen 0.1826 g Kaliumsulfat<sup>2)</sup>

II. 0.3876 g » » » » » 0.1854 g »

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
K	21.52	21.44	21.66 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 646.

<sup>2)</sup> Als solches durch Analysen identificirt.

Das Aethyl substituirte in diesem Natriumkaliumthiosulfat das an den zweiwerthigen Schwefel gebundene Natrium; es lässt sich die Constitution durch die Formel:  $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{O} \\ \text{S} \\ \text{Na} \end{matrix} \text{K} + 2 \text{H}_2\text{O}$  wiedergeben.

B. Das unter II beschriebene Natriumkaliumsulfid wurde nach oben bezeichneter Weise in Thiosulfat verwandelt. Die Lösung schied nach einiger Zeit kleine tafelförmige, farblose Krystalle aus. Dieses Salz besitzt die gleiche Zusammensetzung  $\text{Na K S}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , ist aber mit dem vorhergehenden isomer.

I. 0.7454 g der Substanz gaben 0.5616 g  $\text{NaKSO}_4$ .

II. 1.1144 g » » » 0.8324 g  $\text{NaKSO}_4$ .

I. 0.7540 g » » » mit Brom oxyd. 1.6600 g Baryumsulfat.

II. 0.7330 g » mit Silbernitratlösung gekocht 0.1080 g Schwefelsilber.

1.3270 g verloren beim vorsichtigen Erhitzen 0.2300 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Na, K	29.58	29.31	29.52 pCt.
$\text{S}_2\text{O}_3$	52.90	53.78	53.33 »
$2\text{H}_2\text{O}$	17.33	—	17.13 »

100 Gewichtstheile Wasser lösen bei  $15^\circ \text{C}$ . 205.3 Gewichtstheile des Salzes.

Das spezifische Gewicht ist 1.930 (bei  $15^\circ \text{C}$ .), der Schmelzpunkt liegt bei ca.  $62^\circ \text{C}$ .

Die wässrige Lösung, mit Aethylbromür erhitzt und dann in bekannter Weise behandelt, ergab Natriumäthylthiosulfat  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3$ . Das Aethyl substituirte hier nur das an den Schwefel ( $\text{S}^{\text{II}}$ ) gebundene Kalium.

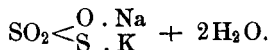
I. 0.1636 g gaben 0.0700 g Natriumsulfat.

II. 0.7698 g » 0.3358 g »

III. 0.8762 g » 0.3822 g »

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Na	13.86	14.12	14.12	14.02 pCt.

Die Constitutionsformel dieses Thiosulfates ist demnach



Beiläufig erwähne ich, dass das Natriumäthylthiosulfat aus wässrigem Alkohol mitunter in langen, dünnen, klaren Nadeln krystallisirt. Diese scheinen ein Molekül Krystallwasser zu enthalten, trüben sich aber rasch und zerfallen in ein weisses Pulver.

0.6260 g der frisch dargestellten trocknen Substanz gaben 0.2498 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Na	12.92	12.70 pCt.

Mit Jod geben diese Natriumkaliumthiosulfate tetrathionsaures Salz, beide aber tetrathionsaures Kalium, wohingegen doch aus dem Salze  $K. S. SO_3 Na$  Natriumtetrathionat zu gewärtigen ist. Dieses abweichende Verhalten erklärt sich dahin, dass das aus diesem Salze bei der Einwirkung von Jod als Jodid austretende Kalium gleichzeitig auf das entstandene tetrathionsaure Natrium substituierend wirkt und sonach immer nur das beständigere und schwerer lösliche Kaliumtetrathionat entsteht. Dies bestätigt auch der Versuch: fügt man zu einer Lösung von Natriumthiosulfat, in welcher eine genügende Menge Jodkalium gelöst ist, Jod, so bildet sich nur Kaliumtetrathionat.

Analog verhält es sich bei der Umsetzung der Natriumkaliumthiosulfate mit Silbernitrat. Die Lösungen beider Salze in molecularen Verhältnissen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung vermischt scheiden plötzlich oder nach einigen Augenblicken perlglänzende Schuppen in grosser Menge ab, welche sich in Wasser sehr schwer, hingegen in heisser Ammoniakflüssigkeit leicht lösen und beim Erkalten dieser Lösung in grösseren Blättchen sich wieder abscheiden. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist:  $K AgS_2 O_3 + NH_3$ . Von dem trockenen Salz gaben:

I. 0.6838 g mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und mit Salzsäure gefällt 0.3570 g Chlorsilber.

II. 2.1140 g in Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff gefällt 0.9520 g Schwefelsilber.

I. 2.1140 g nach Entfernung des Silbers mit Bromwasser oxydirt, eingedampft und geglüht, 0.6736 g Kaliumsulfat

II. 1.7142 g, ebenso, 0.5428 g Kaliumsulfat.

0.8778 g oxydirt, nach Entfernung des Silbers und der Salpetersäure mit Baryumchlorid gefällt, 1.4694 g Baryumsulfat.

1.3540 g verloren bei  $100^{\circ} C$ . 0.0860 g Ammoniak.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ag	39.28	39.21	39.13 pCt.
K	13.96	14.18	14.13 »
$S_2 O_3$	40.25	—	40.57 »
$NH_3$	6.29	—	6.17 »

100.00 pCt.

Dieses Kaliumsilberthiosulfat-Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zersetzt sich aber in der Hitze unter Bräunung und Ammoniakverlust; beim Glühen entweichen auch Schwefelsäure und Schwefel. Bei  $100^{\circ} C$ . verliert es nur Ammoniak, als Rückstand bleibt ein graues Pulver. Es löst sich sehr schwer in Wasser und zersetzt sich die wässerige Lösung rasch unter Abscheidung von Schwefelsilber. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Zusammen-



bringen von Kaliumthiosulfatlösung mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung.

Mischt man eine Lösung von Natriumthiosulfat mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, fügt man jedoch Chlorkalium oder Kaliumnitratlösungen hinzu, so scheiden sich sofort die perlglänzenden Blättchen des Kaliumsilberthiosulfat-Ammoniaks ab. Es erklärt sich aus dieser Reaction wieder das oben erwähnte, nicht erwartete gleiche Verhalten der isomeren Natriumkaliumthiosulfate. —

Ein Natriumsilberthiosulfat,  $\text{NaAgS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , beschrieb Lenz<sup>1)</sup> als ein in Wasser schwer lösliches graues krystallinisches, sehr unbeständiges Pulver, welches er beim Eintröpfeln von Silbernitratlösung in eine Lösung von Natriumthiosulfat als Niederschlag erhielt. Die Verbindung kann in einer beständigeren, schön krystallisirten Form erhalten werden, wenn man moleculare Mengen der Lösungen von Natriumthiosulfat und ammoniakalischem Silbernitrat mischt und die klare Flüssigkeit über Schwefelsäure stellt. Mit der allmählichen Absorption des Ammoniaks scheiden sich aus der Lösung wohlgebildete, wasserklare monokline Tafeln aus. Diese besitzen grosses Lichtbrechungsvermögen und können mitunter mit der Fläche von 1 qcm erhalten werden.

Das auf diesem Wege erhaltene Natriumsilberthiosulfat ist beständig, erst nach längerem Liegen bräunen sich die klaren Krystalle und werden undurchsichtig; beim Erhitzen sogleich. Wasser löst es sehr schwierig und ist die Lösung zersetzlich; Ammoniakflüssigkeit löst es schon in der Kälte sehr reichlich. — Bei 100° C. verliert das Salz nur Wasser und zurück bleibt ein graues krystallinisches Pulver.

I. 1.1100 g in Ammoniak gelöst mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0.5250 g Schwefelsilber.

II. 0.8666 g in Ammoniak gelöst mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0.4740 g Schwefelsilber.

I. 1.5230 g verloren bei 100° C. 0.1080 Wasser.

II. 1.5838 g verloren bei 100° C. 0.1104 Wasser.

	Gefunden		Ber. für $\text{NaAgS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
	I.	II.	
Ag	41.37	41.16	41.37 pCt.
H <sub>2</sub> O	7.08	6.97	6.89 »

Aus der ammoniakalischen Lösung des Natriumsilberthiosulfates fällt Alkohol eine weisse flockige Verbindung, aus welcher beim Trocknen viel Ammoniak entweicht, sie scheint  $\text{AgNaS}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3$  zu sein. Die Analysen gaben keine constanten Werthe.

Aus dem hier Mitgetheilten geht die Wahrscheinlichkeit einer asymmetrischen Constitution der Sulfite, sowie auch der Thiosulfate

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 40, 94.

hervor. Die Existenz isomerer Natriumkaliumthiosulfate berechtigt die Thiosulfate mit den Sulfaten zu vergleichen, in welchen ein (extraradicales) Sauerstoffatom durch zweiwerthigen Schwefel ersetzt ist <sup>1)</sup>.

Noch bemerke ich, dass Hr. Dr. Alexander Schmidt, Privatdocent an der Universität, die krystallographischen Untersuchungen der oben beschriebenen Salze gütigst übernahm und dieselben demnächst veröffentlichen wird.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. C. v. Than, spreche ich für seine freundlichen Unterstützungen hiermit meinen besten Dank aus.

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than in  
Budapest.

### 329. Carl Hell und M. Rothberg: Ueber eine neue Bildungsweise der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon im Jahre 1885 hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit L. Chasanowitsch Versuche über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutylenbromid unternommen, um auf diese Weise zur Synthese der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu gelangen, welche damals nur von Pinner<sup>2)</sup> aus dem durch Oxydation der Mesitylsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung neben Dimethylmalonaminsäure entstehenden Dimethylsuccinimid beim Verseifen mit Kalilauge erhalten worden war. Es glückte uns in der That, eine kleine Menge einer gegen 134° schmelzenden Säure zu erhalten, welche allem Anschein nach die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure war. Diese Versuche blieben jedoch damals unveröffentlicht, da die Menge der erhaltenen Krystalle zu unbedeutend war, um ausser dem Schmelzpunkt auch noch andere für die Zusammensetzung derselben nothwendige Anhaltspunkte zu gewinnen. Der Weggang des Hrn. Chasanowitsch aus dem hiesigen Laboratorium hat eine Wiederholung dieser Versuche in grösserem Maassstabe verhindert. Inzwischen wurde die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure von Leuckart<sup>3)</sup> und später von Barnstein<sup>4)</sup> aus dem durch Einwirkung

<sup>1)</sup> Bunte, a. a. O., 648.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 583.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2350.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 126.