

zenden Krystallkörnern ab, die sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin lösen. Die Substanz sublimirt unzersetzt.

0.2597 g Substanz gaben 11 cm<sup>3</sup> N bei T = 23° und B = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	4.66	4.66 pCt.

### 552. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefel-sauren Salze.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. November.)

Thioschwefelsaures Kalium.

a) 3 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + aq.

Eine Lösung des thioschwefelsauren Kaliums, die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel und darauf folgende Behandlung mit schwefliger Säure erhalten wurde, gab nach dem Eindampfen bei 40° auf dem Wasserbade beim Verdunsten über Schwefelsäure grosse, durchsichtige, prismatische Krystalle. Nach Rammelsberg<sup>1)</sup> und Kessler<sup>2)</sup> sind sie 3 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + aq, und diese Formel wurde bestätigt.

	Ber. für 3 K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + aq		Gefunden		
3 K <sub>2</sub> O	282	47.96	47.75	—	— pCt.
3 S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	288	48.98	48.73	48.65	48.98 >
aq	18	3.06	—	—	— >
	588	100.00			

Krystallsystem: monosymmetrisch.

a : b : c = 1.5517 : 1 : 1.2142.

β = 81° 20'.

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} \infty P, a = \{100\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P,$$

$$r = \{\bar{1}01\} + P \infty, t = \{\bar{2}01\} + 2 P \infty$$

und s =  $\{201\} - 2 P \infty$ .

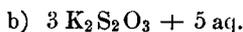
<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 56, 296.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 74, 274.

Die farblosen Krystalle sind meist nach der Symmetrieaxe verlängert und zeigen, da Basis und Orthodoma  $r \{ \bar{1}01 \}$  in der Regel gleichmässig vorherrschen, einen prismatischen Habitus. Einzelne Individuen sind auch mehr tafelförmig nach der Basis. Von den übrigen Querflächen ist nur das Orthopinakoid stets vorhanden. Die Orthodomen  $t \{ \bar{2}01 \}$  und  $s \{ 201 \}$  konnten nur selten und in untergeordneter Ausbildung aufgefunden werden. Als Endflächen wurden einzig diejenigen des Prismas beobachtet. Die besseren Individuen sind bis 10 mm lang und 5 mm breit.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001) =$	$81^{\circ} 20'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}11) =$	$66^{\circ} 12'$	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01) =$	$41^{\circ} 15'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$85^{\circ} 20'$	$85^{\circ} 17'$
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01) =$	$72^{\circ} 46'$	$72^{\circ} 54'$
$a : t = (\bar{1}00) : (\bar{2}01) =$	ca. $34\frac{1}{2}^{\circ}$	$34^{\circ} 58'$
$a : s = (100) : (201) =$	ca. $29\frac{1}{2}^{\circ}$	$29^{\circ} 57'$
$m : s = (101) : (201) =$	—	$61^{\circ} 46'$
$m : t = (\bar{1}01) : (\bar{2}01) =$	ca. $64^{\circ}$	$63^{\circ} 25'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.



Die Mutterlauge von a) lieferte bei weiterem Verdunsten über Schwefelsäure grosse, glänzende, rhombische Krystalle, die ebenso wie die vorhin beschriebenen luftbeständig sind. Döpping<sup>1)</sup> und Kessler<sup>2)</sup> haben sie schon früher untersucht.

	Ber. für $3K_2S_2O_3 + 5aq$		Gefunden
$3 K_2O$	282	42.73	42.77 pCt.
$3 S_2O_2$	288	43.64	43.84 »
$5 aq$	90	13.63	— »
	660	100.00	

Krystallsystem: rhombisch, hemimorph?

$$a : b : c = 0.8229 : 1 : 1.4372.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{ 001 \} 0P, o = \{ 111 \} P, p = \{ 331 \} 3P,$$

$$x = \{ 335 \} \frac{3}{5}P \text{ und } y = \{ 337 \} \frac{3}{7}P.$$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 46, 172.

<sup>2)</sup> l. c.

Die farblosen Krystalle sind bis  $1\frac{1}{2}$  cm gross und gleichen dem äusseren Ansehen nach bei allseitiger Ausbildung einer abgestumpften Pyramide. Die Basis, welche die Abstumpfung bewirkt, ist theils recht gross ausgebildet, theils von nur geringer Ausdehnung. Von den Pyramidenflächen herrschen diejenigen von  $o \{ 111 \}$  und  $p = \{ 331 \}$  vor, während die übrigen nur untergeordnet auftreten. Die Mehrzahl der Individuen ist hemimorph ausgebildet, indem auf der vorderen Seite der Brachyaxe andere Pyramidenformen erscheinen als auf der hinteren; am häufigsten findet man auf der einen Seite einzig die Pyramide  $o \{ 111 \}$ , auf der anderen Seite dagegen sämtliche übrigen Formen ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 71^\circ 4'$	—	—
$o : c = (111) : (001) = 66^\circ 9'$	—	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = \text{—}$	—	89° 52'
$p : c = (331) : (001) = 81^\circ 40'$	—	81° 37'
$p : p = (331) : (\bar{3}\bar{3}1) = 77^\circ 55'$	—	77° 54'
$p : p = (331) : (\bar{3}\bar{3}\bar{1}) = \text{—}$	—	99° 38'
$x : c = (335) : (001) = 53^\circ 41'$	—	53° 37'
$x : x = (335) : (\bar{3}\bar{3}\bar{5}) = 61^\circ 27'$	—	61° 32'
$x : x = (335) : (\bar{3}\bar{3}5) = \text{—}$	—	76° 52'
$y : c = (337) : (001) = 44^\circ 15'$	—	44° 70'
$y : y = (337) : (\bar{3}\bar{3}7) = 52^\circ 36'$	—	52° 30'
$y : y = (337) : (\bar{3}\bar{3}\bar{7}) = \text{—}$	—	65° 2'
$p : o = (331) : (\bar{1}\bar{1}1) = 96^\circ 39'$	—	96° 37'
$x : o = (335) : (\bar{1}\bar{1}1) = \text{—}$	—	84° 22'
$y : o = (337) : (\bar{1}\bar{1}1) = 80^\circ 33'$	—	80° 21'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Brachypinakoid.

Erste Mittellinie = Axe c.

$2E = \text{ca. } 18^\circ$  für Natriumlicht in Luft.

Dispersion  $\rho > \nu$ .

Andere Hydrate konnten nicht erhalten werden. Die bei  $0^\circ$  entstandenen Krystalle zeichneten sich durch hohen Glanz und Durchsichtigkeit aus und waren meist tafelförmig nach der Basis. Neue Formen konnten an diesen Individuen nicht aufgefunden werden. Sie entsprachen der Formel  $3 K_2 S_2 O_3 + 5 aq.$

Die bei 50° erhaltenen Krystalle hatten dieselbe Zusammensetzung wie die unter a) beschriebenen und zeigten auch den gleichen prismatischen, bezw. spiessigen Habitus wie diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden; doch besaßen sie eine weit geringere Grösse.

#### Thioschwefelsaures Natrium.

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle erwiesen sich als identisch mit dem von Sénarmont und De la Provostaye<sup>1)</sup> beschriebenen Salze  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq.}$  Neue Formen konnten auch hier nicht aufgefunden werden.

#### Thioschwefelsaures Lithium.

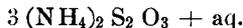
Durch Wechselerzsetzung zwischen schwefelsaurem Lithium und thioschwefelsaurem Baryum wurde eine Lösung des Salzes erhalten, welche anfangs bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade und dann über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt wurde. Als sie ölig geworden war, setzten sich aus ihr grosse, farblose Nadeln ab, die sehr zerfliesslich sind. Aus diesem Grunde war eine krystallographische Bestimmung nicht möglich. Zur Analyse wurden die Krystalle 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

	Ber. für $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{ aq}$		Gefunden
$\text{Li}_2\text{O}$	30	16.67	16.78 pCt.
$\text{S}_2\text{O}_2$	96	53.33	54.33 »
3 aq	54	30.00	— »
	180	100.00	

Sie lösen sich selbst in absolutem Alkohol auf. Beim Erhitzen entweicht Wasser, dann Schwefel und der Rückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Lithium und Schwefellithium.

#### Thioschwefelsaures Ammonium.

Durch Behandlung von Mehrfach-Schwefelammonium mit schwefliger Säure erhält man eine Lösung, die nach dem Eindampfen bei gelinder Temperatur und darauf folgendem Verdunsten über Schwefelsäure glänzende, tafel- oder schwertförmige Krystalle von thioschwefelsaurem Ammonium liefert. Sie sind luftbeständig und zerfliessen nicht, wenn man sie von der Mutterlauge sorgfältig durch Abpressen zwischen Fliesspapier befreit. Rammelsberg gab ihnen die Formel



Nach unseren Versuchen sind sie jedoch wasserfrei, wie die von

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Handbuch d. kryst.-phys. Chemie I, 489.

Arppe<sup>1)</sup> untersuchten krystallinischen Schuppen, die als Nebenproduct bei der Darstellung des Paranitranilins erhalten werden.

	Ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$		Gefunden			
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	35.14	34.73	—	—	pCt.
$\text{S}_2\text{O}_2$	96	64.86	64.87	64.27	64.51	»
	148	100.00				

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.5677 : 1 : 1.3575.$$

$$\beta = 85^\circ 26'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} \ 0P, \ a = \{100\} \ \infty P \ \infty, \ m = \{110\} \ \infty P,$$

$$o = \{\bar{1}11\} \ +P, \ s = \{102\} \ -\frac{1}{2}P \ \infty \ \text{und} \ t = +\frac{1}{2}P \ \infty.$$

Die farblosen, glänzenden Krystalle sind theils tafelförmig nach der Basis, theils prismatisch nach der Symmetrieaxe, indem Basis und Orthodoma t von gleicher Grösse sind. An letzteren Krystallen sind häufig auch sehr stumpfe Hemipyramiden ausgebildet, so dass die Individuen, welche meist nur an einem Ende ausgebildet sind, ein spiessartiges Aussehen erlangen. Die Flächen der betreffenden Hemipyramide sind indess so gerundet, dass eine Messung derselben nicht durchzuführen war. Auch die Flächen der Orthodomen t und s zeigen starke Rundung. Zwillinge nach der Basis nicht selten.

	Beobachtet	Gefunden
$a : c = (100) : (001) =$	$85^\circ 26'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$65^\circ 14'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}11) =$	$59^\circ 53'$	—
$m : c = (110) : (001) =$	$87^\circ 23'$	$87^\circ 32'$
$o : o = (\bar{1}11) : (11\bar{1}) =$	—	$85^\circ 40'$
$o : a = (\bar{1}11) : (\bar{1}00) =$	$65^\circ 13'$	$65^\circ 6'$
$c : t = (001) : (\bar{2}01) =$	ca. $25^\circ$	$25^\circ 5'$
$c : s = (001) : (201) =$	ca. $23^\circ$	$22^\circ 38'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe ca.  $27^\circ$  gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.

Die nahe Übereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung zwischen dem Ammoniumsalz und dem unter a) beschriebenen Kalium-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 113.

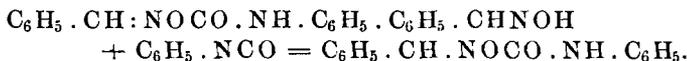
salz kommt auch in der Krystallform zum Ausdruck, wie eine kurze Beobachtung der angegebenen Daten lehrt. Eine vollständige Isomorphie scheint nicht vorzuliegen, denn die Uebereinstimmung in den Winkeln zwischen den bekannten isomorphen Kalium- und Ammoniumsalzen ist eine viel grössere, als im vorliegenden Fall.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

### 553. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss der Oxime.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor mehr als zwei Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, dass die Oximidoverbindungen gleich anderen hydroxylhaltigen Körpern im Stande sind, sich leicht mit Phenylisocyanat zu vereinigen. Hierbei bilden sich, wie vorauszusehen war, Phenylcarbaminsäureester der Oxime. So gab z. B. Benzaldoxim das Carbanilidobenzaldoxim,



Im Wintersemester 1887/88 habe ich zwei meiner Schüler, die HH. Dr. Walter Schulthess und Dr. Julius Strauss, diese Reaction näher untersuchen lassen und zwar sowohl bei den gewöhnlichen Aldoximen und Acetoximen als auch bei den Chinonoximen und Isonitrosoketonen. In den letzten Monaten habe ich auch die Einwirkung von Phenylisocyanat auf die isomeren Oxime des Benzils und Benzaldehyds studirt.

#### 1. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aldoxime und Acetoxime; von H. Goldschmidt und W. Schulthess.

##### a) Benzaldoxim.

Zu einer Lösung von Benzaldoxim (1 Molekül) in Benzol wurde Phenylcyanat (1 Molekül) zugesetzt. Das Gemisch erwärmte sich bedeutend. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann das Benzol verdunstet. Die zurückbleibende weisse Masse lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzol, Alkohol oder Aether rein erhalten. Man gewinnt so schöne, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°. Der Analyse zufolge lag das Carbanilidobenzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , vor.

I. 0.1670 g Substanz gaben 0.4303 g Kohlensäure und 0.0786 g Wasser.

II. 0.150 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 730 mm Druck.