

$\beta$ -Dioxim.

Es wird erhalten, wenn  $\alpha$ -Dioxim im Einschussrohre mit absolutem Alkohol mehrere Stunden auf 160—170° erhitzt wird. Die alkoholische Lösung des  $\beta$ -Dioxims, welche als Reactionsproduct resultirt, scheidet auf Zusatz von Wasser ein schnell erstarrendes Oel ab. Die neue Verbindung, welche in Alkohol sehr leicht löslich ist, wird aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Sie bildet weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 185°. Wird das Oxim wenige Grade höher erhitzt, so tritt allmähliche Zersetzung ein. In Natronlauge löst es sich mit tief gelber Farbe. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0.1554 g Substanz gaben 19.8 g Stickstoff, gemessen bei 15° und 767 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (Dioxim)
N	15.06	14.73 pCt.

Concentrirte Salzsäure spaltet es, allerdings schwieriger als das  $\alpha$ -Dioxim, in Nitrobenzil (Schmp. 141—142°) und salzsaures Hydroxylamin.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**81. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss  
der thioschwefelsauren Salze.**

[Dritte Abhandlung.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

**Thioschwefelsaures Mangan.**

Trotz wiederholter Versuche gelang es nicht, das Manganthiosulfat, dem Vortmann und Padberg<sup>1)</sup> die Formel  $MnS_2O_3 + 5aq$  (krystallisirt?) geben, in fester Form darzustellen. Die durch ein Gemisch von Alkohol und Aether aus der Lösung gefällte, ölige, röthliche Flüssigkeit zersetzte sich sowohl beim Verbleiben unter der Mutterlauge, als auch im Vacuum über Schwefelsäure, und zwar in Schwefel und schwefligsaures Mangan<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2641.

<sup>2)</sup> Rammelsberg (Pogg. Ann. 56, 295) giebt als Zersetzungsproduct schwefelsaures Mangan an. Dasselbe entsteht jedoch erst durch Oxydation des schwefligsauren an der Luft.

## Thioschwefelsaures Cadmium.

Das Cadmiumsalz haben Vortmann und Padberg als gelblich-weiße Krystallmasse von der Zusammensetzung  $\text{CdS}_2\text{O}_3 + 2\text{aq}$  erhalten. In deutlichen Krystallen gewinnt man es, wenn man die durch Wechselerzersetzung zwischen Strontiumthiosulfat und Cadmiumsulfat erhaltene Lösung mit Alkohol und Aether versetzt und stehen lässt. Nach einiger Zeit bilden sich in der abgeschiedenen öligen Flüssigkeit kleine, farblose oder schwach gelbliche, concentrisch zu Gruppen angeordnete Krystalle, deren Analyse die oben erwähnte Formel bestätigte.

	Ber. für $\text{CdS}_2\text{O}_3 + 2\text{aq}$		Gefunden
CdO	128	49.23	49.25 pCt.
S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	96	36.92	37.10 »
2 aq	36	13.85	— »
	<u>260</u>	<u>100.00</u>	

Im Vacuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle kein Wasser. Beim Aufbewahren werden sie allmählich gelb und zersetzen sich langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure in Schwefelcadmium und schwefelsaures Cadmium. Aus einem Gemenge derselben besteht auch der Rückstand, der beim Erhitzen der Verbindung in verschlossenen Gefäßen nach dem Entweichen von Wasser und schwefliger Säure bleibt. Die Gleichung:  $4\text{CdS}_2\text{O}_3 = 3\text{CdS} + \text{CdSO}_4 + 4\text{SO}_2$  erfordert 61.54 pCt., während 61.96 pCt. gefunden wurden.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \text{P}\infty, c = \{001\} 0 \text{P}, s = \{101\} - \text{P}\infty$$

$$\text{und } b = \{010\} \infty \text{P}\infty.$$

Die schwach gelblich gefärbten, trüben Krystalle sind kurz prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis 3 mm lang und  $1\frac{1}{2}$  mm dick. Als Endfläche erscheint einzig die Symmetrieebene b. Die Querflächen a, c und s sind im Allgemeinen von gleicher Ausdehnung, nicht selten überwiegt aber Orthopinakoid a. Die Flächen spiegeln ohne Ausnahme schlecht bezw. geben mehrfache Bilder, so dass die Messungsergebnisse um 1–2 Grad schwanken.

	Beobachtet
a : c (100) : (001)	78° 50'
a : s (100) : (101)	43° 10'
a : b (100) : (010)	ca. 90°

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene.

Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf den Querflächen liegen parallel bez. senkrecht zu den Kanten.

### Thioschwefelsaures Kalium-Ammonium.

Eine Lösung gleicher Moleküle der Componenten wurde der fraktionirten Krystallisation unterworfen. Die vier Anschüsse bestanden aus kleinen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen von der Zusammensetzung:  $K(NH_4)S_2O_3$ .

Ber. für $K(NH_4)S_2O_3$		Gefunden	
		I.	IV.
K	39    23.08	21.01	22.86 pCt.
$(NH_4)$	18    10.65	12.13	10.62 »
$S_2O_3$	112   66.27	66.33	66.10 »
	169   100.00	99.47	99.58 »

Dem I. Anschuss war wahrscheinlich etwas thioschwefelsaures Ammonium beigemischt, dessen Vorhandensein im II. und III. krystallographisch direkt nachgewiesen werden konnte.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.3547 : 1 : 0.8521.$$

$$\beta = 89^\circ 39'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0P, a = \{100\} \infty P\infty, r = \{\bar{3}01\} + 3P\infty,$$

$$s = \{301\} - 3P\infty, o = \{\bar{1}11\} + P \text{ und } p = \{111\} - P.$$

Die farblosen Krystalle sind bis 3 mm lang, 2 mm breit und 1 mm dick; sie sind meist tafelförmig nach der Basis und nach der Symmetrieaxe verlängert. Von den Querflächen tritt ausser der Basis regelmässig nur das Orthopinakoid auf; die Hemidomen r und s erscheinen nur selten und ganz untergeordnet. Als Endflächen wurden ausser den Pyramiden o und p noch einige weitere Formen beobachtet, deren Zeichen sich indess wegen der unvollkommenen Ausbildung nicht mit Sicherheit ermitteln liess. Die Flächen sind meist vielfach geknickt und geben mehrfache Bilder, so dass die erhaltenen Messungsergebnisse bis zu  $1\frac{1}{2}^\circ$  schwanken. Es erklärt sich das zum Theil dadurch, dass die Krystalle fast ohne Ausnahme Zwillinge sind; als Zwillingsebene scheint regelmässig die Basis zu fungieren.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$89^\circ 39'$	—
$p : c = (111) : (001)$	$46^\circ 33'$	—
$p : a = (111) : (100)$	$64^\circ 12'$	—

	Beobachtet	Berechnet
s : a = (101) : (100)	ca. 27°	27° 51'
r : a = ( $\bar{1}$ 01) : ( $\bar{1}$ 00)	» 27 $\frac{1}{2}$ °	28° —
o : c = ( $\bar{1}$ 11) : (001)	46° 50'	46° 46'
o : a = ( $\bar{1}$ 11) : ( $\bar{1}$ 00)	64° —'	64° 38'
o : o = ( $\bar{1}$ 11) : ( $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)	—	71° 27'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Die vier Krystallisationen zeigten im Wesentlichen den gleichen Habitus, so dass die Beschreibung für alle vier gemeinsam gilt. — In der zweiten Krystallisation und ebenso, aber in geringerem Maasse in der dritten wurden auch Krystalle von der Form des reinen Ammoniumsalzes aufgefunden. Die vierte Krystallisation enthielt nur das Doppelsalz.

Was die Krystallform desselben anbelangt, so zeigt sie nur geringe Beziehungen zu dem Ammonium- und dem Kaliumsalz. Alle drei gehören zwar demselben System an und zeigen annähernd die gleiche Axenschiefe. Es ist aber auffällig, dass das Doppelsalz (bezw. isomorphe Mischung) eine Schiefe besitzt, welche ausserhalb derjenigen der Componenten liegt. Hinsichtlich der Axenlängen liesse sich scheinbar eine grosse Uebereinstimmung herbeiführen, wenn man bei dem Doppelsalz die Axen a und c vertauschen würde; doch hat dies auch andererseits seine Bedenken. Das weitere Studium der isomorphen Mischungen dieser Körper, über welche wir in der Zeitschrift für Krystallographie berichten werden, wird hoffentlich diese Verhältnisse klar stellen.

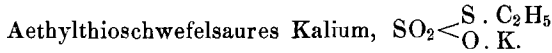
Um die Constitution dieser Verbindung zu ermitteln, wurde nach dem Verfahren von Bunte<sup>1)</sup> 1 Molekül derselben (Krystalle des IV. Anschusses) in wässriger Lösung mit 1 Molekül Aethylbromid einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Der nach dem Eindampfen zur Trockne erhaltene Rückstand, mit siedendem Alkohol ausgezogen, lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende Nadeln von Kaliumäthylthiosulfat.

Ber. für $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \cdot \text{K} \end{array} \right.$	Gefunden
K 21.67	21.48 pCt.

Zur Identificirung wurde nun noch dieselbe Verbindung aus dem thioschwefelsauren Kalium dargestellt und in Form langer, farbloser

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

Nadeln erhalten. Die krystallographische Untersuchung derselben ergab Folgendes:



Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \text{ P } \infty, r = \{\bar{1}01\} + \text{P } \infty \text{ und } s = \{101\} - \text{P } \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind dünn nadelförmig nach der Symmetrieaxe. Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. Von den Querflächen herrscht das Orthopinakoid stets vor; die Hemidomen  $r$  und  $s$  konnten nur an den bestausgebildeten Individuen beobachtet und gemessen werden.

	Beobachtet
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	46° 8'
$a : s = (100) : (101)$	ca. 39°

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf den Querflächen parallel den Kanten.

Das aus dem Doppelsalz erhaltene äthylthioschwefelsaure Kalium bestand aus dünnen Nadeln, an denen nur ein paralleles Flächenpaar spiegelte. Die Auslöschungsrichtungen sind parallel den Kanten, so dass demnach das Präparat wahrscheinlich identisch ist mit dem eben beschriebenen.

Dem thioschwefelsauren Kalium - Ammonium käme also, da das Aethyl nur das an den zweiwerthigen Schwefel gebundene Ammonium substituirt, die Constitution  $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{NH}_4 \\ \text{O} \cdot \text{K} \end{matrix}$  zu.

Es wurde auch versucht, die isomere Verbindung  $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{K} \\ \text{O} \cdot \text{NH}_4 \end{matrix}$  darzustellen, indem einerseits saures schwefligsaures Kalium mit kohlen-saurem Ammonium, andererseits saures schwefligsaures Ammonium mit kohlen-saurem Kalium abgesättigt und die Lösungen dieser Doppelsulfite nach dem Vorschlage Schwicker's<sup>1)</sup> durch Kochen mit Ammoniumpentasulfid in thioschwefelsaure Salze übergeführt wurden. Aber beide so erhaltenen Präparate waren chemisch identisch und zeigten vollständig die Ausbildung und die Eigenthümlichkeiten des oben beschriebenen Doppelsalzes. Demnach scheint die Verbindung  $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{K} \\ \text{O} \cdot \text{NH}_4 \end{matrix}$  nicht existenzfähig zu sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1733.

## Thioschwefelsaures Kalium-Magnesium.

Eine Lösung, welche die beiden Componenten im Molecularverhältniss 1:1 enthält, scheidet nach dem Concentriren in gelinder Wärme grosse, klare Krystalle eines Doppelsalzes aus, die, entgegen früheren Angaben, luftbeständig sind und nicht zerfliessen. Ueber Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie nichts an Gewicht. Die frühere<sup>1)</sup>, von Rammelsberg gegebene Formel  $K_2S_2O_3, MgS_2O + 6aq$  wurde bestätigt.

Ber. für $K_2S_2O_3, MgS_2O_3 + 6aq$		Gefunden		
$K_2O$	94	21.66	21.37	— pCt.
$MgO$	40	9.22	9.11	— »
$2 S_2O$	192	44.24	44.29	44.07 »
$6 aq$	108	24.88	—	— »
	434	100.00.		

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.0001 : 1 : 0.4744.$$

$$\beta = 72^\circ 29'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} o P, a = \{100\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P, q = \{011\} P \infty,$$

$$d = \{031\} 3 P \infty, r = \{\bar{3}01\} + 3 P \infty, s = \{301\} - 3 P \infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind bis zu 1 cm gross und dem Habitus nach theils tafelförmig nach der Basis, theils kurz prismatisch nach der Verticalaxe. Vielfach sind von den angeführten Formen Prisma und Basis allein vorhanden; die übrigen Formen treten stets nur untergeordnet auf.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$55^\circ 20'$	—
$c : q = (001) : (011)$	$44^\circ 58'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$81^\circ 58'$	—
$c : a = (001) : (100)$	$72^\circ 20'$	$72^\circ 20'$
$q : d = (011) : (031)$	$26^\circ 45'$	$26^\circ 35'$
$q : a = (011) : (100)$	—	$77^\circ 42'$
$d : a = (031) : (100)$	—	$84^\circ 32'$
$q : m = (011) : (110)$	—	$43^\circ 33'$
$q : m = (011) : (\bar{1}10)$	$58^\circ 22'$	$58^\circ 12'$
$d : m = (031) : (110)$	$27^\circ 40'$	$27^\circ 50'$
$d : m = (031) : (\bar{1}10)$	$37^\circ 10'$	$37^\circ 16'$

<sup>1)</sup> Rammelsberg (Chem. Abhandl. 1888) nimmt jetzt nur 3 aq an.

	Beobachtet	Berechnet
a : s = (100) : (101)	ca. 27°	27° 0'
a : r = $\bar{1}$ 00) : ( $\bar{1}$ 01)	ca. 37°	36° 54'
m : r = ( $\bar{1}$ 10) : ( $\bar{1}$ 01)	—	68° 12'
m : s = (110) : (101)	—	65° 34'
q : r = (101) : ( $\bar{1}$ 01)	—	76° 25'
q : s = (011) : (101)	—	60° 16'
d : r = (031) : ( $\bar{1}$ 01)	—	83° 58'
d : s = (031) : (101)	—	77° 11'

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zur Basis.

2E = 78° 45' für Natriumlicht in Glas (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion der Axen gering.

#### Thioschwefelsaures Ammonium-Magnesium.

Aus einer Lösung des Doppelsalzes erhält man nach Kessler<sup>1)</sup> erst unter dem Gefrierpunkt sehr zerfließliche Krystalle von der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{MgS}_2\text{O}_3 + 6\text{aq}$ . Dieselbe Verbindung entstand jedoch sehr leicht beim Verdampfen der Lösung bei gelinder Temperatur (35°), wobei die Flüssigkeit sich in Folge einer geringen Schwefelausscheidung trübte. Es setzten sich lange, prismatische Krystalle ab, die luftbeständig sind und im Vacuum über Schwefelsäure kein Wasser verlieren.

	Berechnet		Gefunden
	für $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{MgS}_2\text{O}_3 + 6\text{aq}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	13.27	13.09 pCt.
MgO	40	10.20	10.13 »
2S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	192	48.98	48.68 »
6aq	108	27.55	
	392	100.00	

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.6422 : 1 : 0.9238.$$

$$\beta = 74^\circ 26'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0P, a = \{100\} \infty P\infty, q = \{011\} P\infty, d = \{031\} 3P\infty,$$

$$r = \{\bar{1}01\} + P\infty, s = \{101\} - P\infty, o = \{\bar{2}31\} + 3P\frac{3}{2}$$

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 74, 283.

Die farblosen Krystalle sind meist nach der Symmetrieaxe verlängert und bis 25 mm lang, 6 mm breit und 3 mm dick. Von den Querflächen herrscht in der Regel die Basis vor, nicht selten sind aber auch das Orthopinakoid und das hintere Hemidoma r von gleicher Grösse. Das vordere Hemidoma tritt mehr untergeordnet auf und fehlt bisweilen ganz. Als Endflächen erscheinen stets die Flächen des Klinodomas. Die Pyramide o wurde nicht so häufig beobachtet, aber bisweilen in gleicher Grösse mit dem Prisma.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001)	74° 26'	—
q : q = (011) : (01 $\bar{1}$ )	96° 40'	—
r : c = ( $\bar{1}$ 01) : (001)	66° 6'	—
q : a = (011) : (100)	—	78° 26'
q : d = (011) : (013)	27° 51'	27° 48'
q : r = (011) : ( $\bar{1}$ 01)	72° 27'	72° 23'
d : a = (013) : (100)	—	84° 36'
d : r = (013) : ( $\bar{1}$ 01)	81° 56'	81° 50'
a : s = (100) : (101)	29° 16'	29° 27'
o : o = ( $\bar{2}$ 31) : (23 $\bar{1}$ )	—	92° 21'
o : a = ( $\bar{2}$ 31) : (100)	47° 28'	47° 23'
o : r = ( $\bar{2}$ 31) : ( $\bar{1}$ 01)	47° 13'	47° 4'
o : c = ( $\bar{2}$ 31) : (001)	—	86° 37'

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Hemidoma r.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert senkrecht zum Hemidoma r.

Winkel der optischen Axen sehr gross; die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Wählt man das Doma d mit dreifacher Verticalaxe zum primären, so kommt die nahe Beziehung zu dem thioschwefelsauren Kalium-Magnesium auch in dem Axenverhältniss zum Ausdruck. Die Beantwortung der Frage indess, ob hier eine vollkommene Isomorphie vorliegt, kann erst nach weiteren Versuchen gegeben werden, über die wir später berichten wollen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.