

Säure gereinigt. Die Reinigungsoperationen verursachen ein starkes Zurückgehen der Kupferzahl. Man darf wohl annehmen, daß, wie Bumcke und Wolfenstein<sup>1)</sup> hervorgehoben haben, eine »Hydracellulose«, wie diese Autoren gewisse Oxycellulosen nennen, durch Natronlauge in Cellulose (Alkohol) und Acidcellulose (Säure) gespalten wird. Diese Spaltung, die bei Siedehitze sehr rasch eintritt, wird in der Kälte unvollständig sein, so daß man aus Natronlauge- lösung Cellulosen von reduzierenden Eigenschaften zurück erhält.

Nr. 10 der Tabelle soll nur zeigen, daß die Cellulose, die als Gewebe im menschlichen Haushalt ihre Dienste getan und als Lumpenmaterial zur Papierfabrikation dient, in diesem Stadium der Verwendung chemische Veränderungen erfahren hat, die auf teilweise Bildung von Oxy- bzw. Hydrocellulosen schließen lassen.

Es wird beabsichtigt, die Untersuchung auf die verschiedenen Abarten der Oxy-, der Hydro- und Hydratcellulosen auszudehnen.

Ich bitte daher die Herren Fachgenossen, mir die Bearbeitung des gekennzeichneten Gebietes noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Darmstadt, 12. März 1906. Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

### 186. Julius Meyer und H. Eggeling: Zur Kenntnis der Thiosulfate<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 19. März 1907.)

Die Thiosulfatdoppelsalze gehören zu einer Klasse von Salzen, über deren Bau wir leider nur mangelhaft unterrichtet sind. Einen Anlauf zur Aufklärung der komplexen Natur dieser Verbindungen hat bisher nur Barth<sup>3)</sup> unternommen. Bevor nun in dieser Richtung weiter gearbeitet wird, schien es uns wünschenswert, noch mehr wahre Doppelsalze der Thioschwefelsäure darzustellen und von den Mischkrystallen zu unterscheiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 2499 [1899]. Die Autoren geben an, daß 1 g Hydracellulose (aus Cellulose und Wasserstoffsperoxyd) etwa 15 ccm Fehling- lösung reduziert. Bei der Umrechnung auf 100 g ergibt sich daraus die Kupferzahl zu 13.2. Meine Werte für rohe überbleichte Cellulose sind noch beträchtlich höher.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Breslauer Dissert. von H. Eggeling.

<sup>3)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **9**, 176.

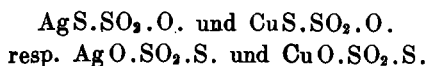
Von Interesse ist es, daß die Konstitutionsformel der Thioschwefelsäure bei Doppelsalzen Isomeriefälle voraussehen läßt. Wie Schwicker<sup>1)</sup> wahrscheinlich gemacht hat, lassen sich die beiden Wasserstoffatome der Thioschwefelsäure durch Kalium und Natrium vertreten, so daß man zwei isomere Kaliumnatriumthiosulfate erhält, in denen einmal das Natrium, das zweite Mal aber das Kalium direkt an Schwefel gebunden ist, denen also die Formeln



zukommen müssen.

Eine ganz analoge Isomerie scheint nun auch bei einigen Doppelsalzen mit Schwermetallen aufzutreten, indem das Schwermetall einmal an Schwefel und ein anderes Mal an Sauerstoff gebunden sein kann.

Die im Verlauf der Arbeit dargestellten, ammoniakhaltigen Silberalkalithiosulfate haben das interessante Resultat ergeben, daß hier Salze von gelber Farbe auftreten können, und zwar bilden sie sich bei den stärkeren Alkalien anscheinend ebenso gern, wie die weißen Salze. Es läge hier also eine Analogie mit den ebenfalls gelben Kupfersalzen vor, in denen das Kupfer ja zweifellos einwertig auftritt. Es existieren demnach von den verwandten Elementen Silber und Kupfer gelbe Alkalidoppelthiosulfate neben solchen von weißer Farbe und es wäre möglich, daß hier Isomeriefälle vorliegen, die durch die Verschiedenheit der Schwefel- und Sauerstoffbindung gegenüber den Schwermetallen hervorgerufen sind. Letztere wären dann vielleicht in folgender Weise gebunden:



Eine größere Sicherheit dieser möglichen Isomeriefälle wird die eingehendere physikalisch-chemische Untersuchung dieser Doppelsalze hoffentlich ergeben.

Die meisten Doppelthiosulfate sind nicht beständig, sie zersetzen sich beim Aufbewahren; nur die Silber- und Bleisalze der stärkeren Alkalien sind haltbar; ferner zersetzen sich alle Schwermetalldoppelthiosulfate beim Versuch, sie aus Wasser umzukristallisieren, und auf dieser leichten Zersetzlichkeit beruht auch eine Methode der Ausfällung einiger Metalle aus ihren heißen Lösungen durch Thiosulfatlösung an Stelle von Schwefelwasserstoff.

<sup>1)</sup> Schwicker, diese Berichte **22**, 1733 [1889].

## Experimenteller Teil.

## 1. Lithiumthiosulfat und einige Doppelsalze.

Das Lithiumthiosulfat wurde von Fock und Klüss<sup>1)</sup> dargestellt durch Umsetzung von Bariumthiosulfat und Lithiumsulfat. Statt des letzteren wurde das billigere Lithiumcarbonat angewendet. 50 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und 180 g  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  wurden auf dem Wasserbade unter öfterem Umrühren einen Tag lang mit Wasser erwärmt.

Als die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit weder Reaktion auf Kohlensäure noch auf Barium gab, wurde vom Rückstand abfiltriert und dieser noch mehrere Male mit warmem Wasser ausgelaugt. Die Lösung des Lithiumthiosulfats sollte nach Fock und Klüss eine gelbgrüne Farbe haben, was jedoch wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß sie kein reines Lithiumsalz in Händen hatten, denn bei dem von uns verwendeten Material blieb die Lösung völlig farblos. Diese wurde zunächst auf dem Wasserbade eingeeengt und dann in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Als sich nach mehrtägigem Stehen noch keine Krystalle abgeschieden, wurde als wasserentziehendes Mittel statt der Schwefelsäure Phosphorpentoxyd benutzt.

Die Lösung, die schon dickflüssig und ölig war, ist äußerst schwer zur Krystallisation zu bringen, denn es dauerte auch jetzt noch längere Zeit, bis die Krystallabscheidung begann: Die Krystalle wurden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und kurze Zeit im Exsiccator über Chlorcalcium stehen gelassen.

0.2785 g Sbst.: 0.1701 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . — 0.4832 g Sbst.: 0.2466 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.2900 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Li 7.8, S 35.58.  
Gef. » 7.8, 7.66, » 35.42.

Um festzustellen, ob das Lithiumthiosulfat sich zur Titration mit Jod eignet, wurden 0.9219 g des Salzes zu 50 ccm gelöst und gegen eine 0.1067-n. Jodlösung titriert. Es wurden an 10 ccm Thiosulfatlösung verbraucht 9.60, 9.60, 9.60, 9.60 und 9.55 ccm Jodlösung. Daraus berechnet sich der Lithiumgehalt des angewendeten Salzes zu 7.81 %, was mit dem theoretischen Werte für  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gut übereinstimmt. Demnach reagiert Lithiumthiosulfat mit Jod ebenso wie das Natriumsalz.

Das Lithiumthiosulfat ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft; bei längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure gibt es Krystallwasser ab. Bei einem Präparate war deshalb der Lithiumgehalt nach kurzer Zeit von 7.8 % auf 8.08 und 8.14 % Lithium gestiegen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3099 [1889].

Es wurde nun versucht, das bei der Jodtitration entstehende Lithiumtetrathionat zu isolieren. Eine konzentrierte Thiosulfatlösung wurde so lange mit Jod versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Das Jod wurde sehr leicht und schnell gelöst. Es trat jedoch schon bald in der Kälte eine Trübung ein, die trotz mehrmaligen Filtrierens immer stärker wurde, und bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich Schwefel in großen Mengen ab, während Schwefeldioxyd entwich; das Tetrathionat hatte sich also glatt zersetzt. Zwei andere Versuche, bei denen Erwärmen vermieden wurde, ergaben gleichfalls negative Resultate, obwohl die Lösungen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure krystallisieren sollten. Beide Male schied sich wieder Schwefel ab, und Schwefeldioxyd entwich.

Im Gegensatz zum Natriumsalz ist also das Lithiumtetrathionat ein äußerst leicht zersetzlicher Körper, so daß das Lithium sich auch hierin von dem ihm am nächsten stehenden Alkalimetall unterscheidet.

Doppelsalze des Lithiumthiosulfats mit Schwermetallthiosulfaten sind bisher nicht dargestellt worden.

Das Natriumthiosulfat liefert mit Kupfersalzen mehrere Doppelverbindungen von gelber oder weißer Farbe. Analog zeigt zwar eine Lithiumthiosulfatlösung auch die Eigenschaft, hinzugefügte Kupferthiosulfatlösung in der Farbe zu verändern, und zwar wird beim Hinzufügen der Kupferlösung diese zuerst entfärbt, beim Zusatz von mehr  $\text{CuSO}_4$  gelb und schließlich grün, doch sind die vermutlich entstandenen Doppelverbindungen nicht beständig und nicht in fester Form zu erhalten. Diese Zersetzlichkeit der Kupferdoppelsalze erscheint um so merkwürdiger, als mit Silber eine relativ stabile Verbindung erhalten wurde.

Zu diesem Zwecke wurde frisch gefälltes Chlorsilber in eine ziemlich konzentrierte Lösung von  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eingetragen und unter Umschütteln aufgelöst. Das Lithiumthiosulfat verhält sich dabei ganz ebenso wie das Natriumthiosulfat, indem es Chlorsilber schon in der Kälte sehr leicht und schnell auflöst; ein Erwärmen ist sogar zu vermeiden, weil dabei Zersetzung eintritt. Als sich nichts mehr auflösen wollte, wurde vom überschüssigen Chlorsilber abfiltriert und eine bald darauf eintretende Trübung der Lösung durch Filtrieren beseitigt. Diese Trübung leitete bei den ersten Versuchen eine Zersetzung ein, denn als sie nicht sofort beseitigt wurde, färbte sich die Lösung immer dunkler, und schließlich schied sich Schwefelsilber ab. Es ist möglich, daß eine Spur von Schwefligsäure genügt, um die Zersetzung einzuleiten, indem unter Bildung saurer Lithiumsulfite immer mehr Schwefeldioxyd aus dem Thiosulfat frei wird. Eine andere Möglichkeit wäre es auch, daß die Kohlensäure der Luft die Zersetzung bewirkt.

Bei dem letzten Versuch jedoch blieb die Lösung völlig klar und wurde in einer flachen Schale in einen Vakuumexsiccator zum Auskrystallisieren über konzentrierte Schwefelsäure gestellt. Da es scheint, als ob das direkte Tageslicht die Zersetzung des Lithiumsilberthiosulfates beschleunigt, wurde ein Exsiccator aus braunem Glase verwendet. Nach einigen Tagen begannen

sich große, tafelförmige Krystalle abzuscheiden, die abgesaugt, zwischen Filtrierpapier getrocknet und bald analysiert wurden.

0.2292 g Sbst.: 0.1385 g AgCl, 0.0550 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 45.72, Li 2.98.

Gef. » 45.49, » 3.06.

Nach dieser einfachen Formel und nach der Krystallform des Salzes, die von der seiner Komponenten ganz verschieden ist, liegt hier sehr wahrscheinlich ein wahres Doppelsalz vor, das dem Natrium-Silberthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , völlig entspricht. Auch in der leichten Zersetzlichkeit der gelösten Silbersalze zeigt sich große Ähnlichkeit, indem Lösungen sowohl von Lithiumsilberthiosulfat, wie auch von Natriumsilberthiosulfat (gebrauchte Fixierbäder) im Lichte bald Schwefelsilber abscheiden. Im festen Zustande ist das Lithiumdoppelsalz etwas beständiger, doch schwärzt es sich auch am Lichte. Im Dunkeln ist es beständiger und behält trotz der Schwärzung seine Krystallform. Das Lithiumsilberthiosulfat ist hygroskopisch und zerfällt beim Kochen mit Wasser und unter der Einwirkung der Säuren.

Auf ähnliche Weise wie das Silbersalz, wurde auch ein Bleidoppelsalz dargestellt. Zunächst wurde das Bleithiosulfat selbst gewonnen, indem eine konzentrierte Natriumthiosulfatlösung tropfenweise zu einer Lösung von Bleinitrat zugegeben wurde; das Bleithiosulfat fällt dabei als schwerer, weißer Körper nieder. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es durchaus haltbar und luftbeständig. Um das Lithiumbleithiosulfat darzustellen, haben wir dann zu einer konzentrierten Lithiumthiosulfatlösung Bleithiosulfat in geringem Überschuß zugesetzt; letzteres löst sich schon in der Kälte beim Umschütteln leicht auf; nach dem Filtrieren wurde die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure eingeeengt, wobei sich Bleisulfid und ein weißer Körper in sehr feiner Verteilung abschieden. Durch fortgesetztes Filtrieren wurde jedoch die Lösung klar erhalten. Im dunkeln Vakuumexsiccator über Schwefelsäure schieden sich nach einiger Zeit strahlige Krystalle ab. Sie wurden bald von der Mutterlauge getrennt, da in dieser schon wieder eine schnell zunehmende weiße Trübung, anscheinend durch Bleithiosulfat hervorgerufen, auftrat. Die Krystalle wurden durch Abpressen von der anhaftenden Mutterlauge befreit und analysiert.

0.2294 g Sbst.: 0.1226 g  $\text{PbSO}_4$ , 0.0857 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . — 0.4036 g Sbst.: 1.2730 g  $\text{PbSO}_4$ , 0.1483 g  $\text{LiSO}_4$ .

$\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ber. Pb 36.21, Li 4.92, S 33.67.

Gef. » 36.5, » 4.77, 4.69, » 33.37.

Wie die einfache Formel zeigt, liegt auch hier wahrscheinlich ein echtes Doppelsalz vor. Das Lithiumbleithiosulfat zieht sehr energisch Wasser an und zersetzt sich, namentlich im feuchten Zustande sehr rasch unter Abscheidung von Bleisulfid. Aus der Mutterlauge dieses Doppelsalzes schieden sich noch Krystalle von anderem Habitus ab,

die aber nicht rein, sondern mit Bleithiosulfat und mit Bleisulfid vermengt waren und außerdem an der Luft fast augenblicklich zerflossen, so daß eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

## 2. Rubidiumthiosulfat und einige Doppelsalze.

Zur Gewinnung des Rubidiumthiosulfats wurden 50 g  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  mit einem Überschuß von Baryumthiosulfat (62 g) vermischt und einen Tag lang mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung war eigentümlicherweise rosa gefärbt, was wohl auf eine Verunreinigung des Rubidiumcarbonats zurückzuführen ist. Es wurde dann von dem gebildeten Baryumcarbonat abfiltriert, der Rückstand mehrere Male mit warmem Wasser ausgelaugt und das Filtrat dann vorsichtig zunächst auf dem Wasserbade eingeeengt. Dabei schied sich ein feinverteilter, weißer Niederschlag ab, während gleichzeitig die rosa Farbe der Lösung verschwand. Als diese auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft war, wurde sie weiter im Exsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd konzentriert. Das Rubidiumthiosulfat ist noch leichter löslich als das unterschwefligsaure Lithium; erst nach tagelangem Stehen begann es sich als weißer Körper aus der Lösung abzuscheiden. Es war, obwohl die Darstellung noch zweimal wiederholt wurde, nicht möglich, das Rubidiumthiosulfat in deutlich kristallisiertem Zustande zu erhalten. Es wurde abgesaugt, mit sehr wenig Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

0.2370 g Sbst.: 0.1993 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . — 0.5121 g Sbst.: 0.7579 g  $\text{BaSO}_4$ ,  
0.4306 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ . — 0.4724 g Sbst.: 0.6964 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.3963 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Rb 53.56, S 20.11.

Gef. » 53.82, 53.81, 53.69, » 20.32, 20.24.

Das Rubidiumthiosulfat läßt sich quantitativ mit Jodlösung titrieren. Es wurde der Rubidiumgehalt eines schwach verwitterten Salzes gewichtsanalytisch zu 54.89% und 54.71% gefunden, während mehrere Titrationsen 54.87% und 54.90% ergaben.

Das Rubidiumthiosulfat ist noch hygroskopischer als das Lithiumsalz und zeigt die üblichen Eigenschaften der Thiosulfate. Durch Einwirkung von Jod erhält man leicht das Rubidiumtetrathionat, das sich in schönen säulenförmigen Krystallen ausscheidet, die nicht hygroskopisch und relativ beständig sind.

0.2229 g Sbst.: 0.1499 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Rb}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . Ber. Rb 43.24. Gef. Rb 43.04.

Es wurde ferner das Molekulargewicht des Tetrathionates auf kryoskopischem Wege festgestellt.

Wassermenge	Substanz	Depression	M
15 ccm	0.2508	0.219	141
20 »	0.5016	0.325	142.5
25 »	0.7525	0.402	138.5
30 »	1.0033	0.459	135.

Da das Molekulargewicht des Rubidiumtetrathionates 394 ist, so geht aus dieser Bestimmung hervor, daß es in wäßriger Lösung fast völlig in 2 Rb und  $S_4O_6$  dissoziiert ist, da  $\frac{394}{3} = 131.3$  ist.

Die Tetrathionsäure scheint demnach eine relativ starke Säure zu sein.

### Rubidium-kupfer-thiosulfate.

Das Rubidiumthiosulfat ist imstande, mit Kupfer Doppelsalze zu liefern, die allerdings wenig beständig sind. Sie wurden gewonnen durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu Rubidiumthiosulfatlösung.

Je nach den Mengenverhältnissen scheiden sich Salze verschiedener Zusammensetzung ab. Wir erhielten aus 1 Mol  $Cu_2S_2O_3$ , das mit 1, 2 und 3 Mol  $Rb_2S_2O_3$  versetzt war, die Salze  $Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2 H_2O$ ,  $2 Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2 H_2O$  und  $3 Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2 H_2O$ .

Die beiden ersten Salze sind gelb, das letzte weiß und haltbarer als die beiden andern. Beim Versuch, sie in Wasser durch Erwärmen zu lösen und umzukristallisieren, zersetzten sie sich unter Bildung von Schwefelkupfer.

0.3052 g Sbst.: 0.0850 g  $Cu_2S$ , 0.4992 g  $BaSO_4$ , 0.1449 g  $Rb_2SO_4$ . —  
0.3765 g Sbst.: 0.1040 g  $Cu_2S$ , 0.6246 g  $BaSO_4$ , 0.1814 g  $Rb_2SO_4$ .

$Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2 H_2O$ .

Ber. Cu 22.79, S 22.98, Rb 30.6,  
Gef. » 22.24, 22.06, » 22.46, 22.78, » 30.38, 30.83.

0.2986 g Sbst.: 0.0557 g  $Cu_2S$ , 0.5004 g  $BaSO_4$ , 0.1864 g  $Rb_2SO_4$ . —  
0.3245 g Sbst.: 0.0610 g  $Cu_2S$ , 0.5431 g  $BaSO_4$ , 0.2040 g  $Rb_2SO_4$ .

$2 Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2 H_2O$ .

Ber. Cu 15.12, S 22.87, Rb 40.61.  
Gef. » 14.90, 15.36, » 23.01, 22.98, » 39.95, 40.22

0.2651 g Sbst.: 0.0372 g  $Cu_2S$ , 0.4485 g  $BaSO_4$ , 0.1896 g  $Rb_2SO_4$ .

$3 Rb_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 2 H_2O$ . Ber. Cu 11.32, S 22.82, Rb 45.59.  
Gef. » 11.21, » 23.23, » 45.77.

Die intensiv gelbe Farbe dieser Körper ist sehr auffallend. Sie rührt, ebenso wie bei den entsprechenden Natriumkupferthiosulfaten von einer Kupferoxydulverbindung her. Die Alkalikupferthiosulfate enthalten also jedenfalls das Kupfer in der Oxydulstufe und die gelbe Farbe ist diesen Verbindungen eigentümlich.

### Rubidium-silber-thiosulfat.

Das Rubidiumthiosulfat zeigt ebenso wie das Kaliumsalz die Eigenschaft, Chlorsilber durchaus nicht so leicht zu lösen, wie Natrium- und Lithiumthiosulfat. Wenn frisch gefälltes Chlorsilber zu einer konzentrierten Rubidiumthiosulfatlösung gegeben wird, so löst sich in der Kälte auch bei heftigem Umschütteln nur wenig auf, beim Erwärmen und gleichzeitigen Umschütteln tritt die Auflösung leichter ein. Als

die Lösung gesättigt war, wurde vom überschüssigen Chlorsilber abfiltriert.

Im dunkeln Exsiccator über Schwefelsäure trat auch hier noch einige Male eine Trübung auf, die immer wieder durch Filtrieren beseitigt wurde. Nach mehreren Stunden begann dann das Doppelsalz, anfangs in kleineren, später in etwas größeren, schönen, seideglänzenden Nadeln zu krystallisieren, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Mutterlauge begann bald, sich unter Abscheidung von Schwefelsilber zu zersetzen. Das Rubidiumsilberthiosulfat ist nicht hygroskopisch und relativ licht- und luftbeständig. Beim Erhitzen entweichen Wasser und Schwefligsäure, und Schwefelsilber scheidet sich ab. Es löst sich in kaltem Wasser schwer, beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich gleichfalls.

0.2453 g Sbst.: 0.0735 g AgCl, 0.3598 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1369 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

2 Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3 H<sub>2</sub>O. Ber. Ag 22.78, S 20.30, Rb 36.04.

Gef. » 22.55, » 20.14, » 35.71.

#### Rubidium-blei-thiosulfat.

Bleithiosulfat löst sich beim Erwärmen in einer konzentrierten Lösung von Rubidiumthiosulfat ziemlich leicht auf.

Da das Rubidiumbleithiosulfat in kaltem Wasser schwer löslich ist, so scheidet es sich beim Erkalten ab; die Lösung geseht dabei zu einem Brei langer, weißer, verfilzter Nadeln, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet wurden.

0.1300 g Sbst.; 0.0805 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.0456 g PbSO<sub>4</sub>.

2 Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2 H<sub>2</sub>O. Ber. Pb 22.47, Rb 36.94.

Gef. » 22.25, » 36.80.

Das Rubidiumbleithiosulfat entspricht demnach in seiner Zusammensetzung und auch in den übrigen Eigenschaften dem von Rammelsberg beschriebenen<sup>1)</sup> Kaliumdoppelsalze. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt es sich allmählich und färbt sich unter Abscheidung von Bleisulfid grau.

#### Rubidium-magnesium-thiosulfat.

Zur Darstellung des Doppelsalzes wurden 1.8 g Magnesiumthiosulfat in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 2.2 g Rubidiumthiosulfat in wenig Wasser gegeben.

Das Lösungsgemisch wurde dann auf einer flachen Krystallisierschale im Exsiccator mit Schwefelsäure in den Eisschrank gestellt und dort, also bei niedriger Temperatur, stehen gelassen. Nach zwei Tagen schieden sich säulenförmige, kleine, wasserhelle Krystalle ab, die von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und analysiert wurden.

<sup>1)</sup> Rammelsberg, P. Ann. d. Chem. 56, 310.



0.2468 g Sbst.: 0.4328 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0505 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; — 0.5102 g Sbst.:  
0.1050 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0.2559 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Rb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O.

Ber. S 24.27, Mg 4.61, Rb 32.37.

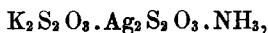
Gef. » 24.08, » 4.48, 4.50, » 32.11.

Das Doppelsalz ist in Wasser leicht löslich und entspricht ganz dem von Rammelsberg beschriebenen Kalium- und Ammoniummagnesiumthiosulfat.

Das Natriumthiosulfat vermag kein derartiges Doppelsalz zu bilden, wie mehrere Versuche zeigten.

### 3. Ammoniakhaltige Kalium-silber-thiosulfate.

Schwicker<sup>1)</sup> beschreibt ein ammoniakhaltiges Kaliumsilberthiosulfat von der Formel:



das in glänzenden, weißen Schuppen ausfiel, wenn er eine Kaliumthiosulfatlösung mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung im Verhältnis der einfachen Molekulargewichte mischte.

Bei einer Wiederholung des Schwickerschen Versuches wurde jedoch noch ein zweites Doppelsalz erhalten.

1.7 g Silbernitrat wurden in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst war. Ebenso wurden 2 g Kaliumthiosulfat in wenig Wasser in der Kälte gelöst und die Silberlösung tropfenweise zugefügt. Schon nach wenigen Tropfen trat eine Trübung ein; es begann eine Abscheidung von Krystallen, die jedoch nicht Schuppen, sondern Nadelform zeigten. Als die ganze Silberlösung zugefügt war, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Es unterschied sich; wie oben gesagt, schon äußerlich von dem Schwickerschen Salze dadurch, daß es in glänzenden, kleinen, weißen Nadeln krystallisierte. Es ist in Wasser schwer, unter Zersetzung löslich; leichter löst es sich in heißem Ammoniak, doch scheiden sich zum Teil auch aus dieser Lösung Zersetzungsprodukte aus. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entweichen von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel und Schwefelsilber. Daß es Ammoniak enthielt, wurde durch Zersetzen des Salzes mit heißer Natronlauge und Auffangen des Ammoniaks im Neßlerschen Reagens nachgewiesen.

Bei mehreren anderen Versuchen wurde Schwickersches Salz erhalten. In allen Fällen aber wurde eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet, ohne daß jedoch das nur in geringen Mengen auftretende Salz analysiert werden konnte.

Das Nadelsalz hat eine andere Zusammensetzung als das Schwickersche Salz.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1733 [1889].

0.1680 g Sbst.: 0.0715 g AgCl, 0.0744 g  $K_2SO_4$ . — 0.2997 g Sbst.:  
0.1303 g AgCl, 0.5813 g  $BaSO_4$ , 0.1365 g  $K_2SO_4$ .

$5K_2S_2O_3 \cdot 3Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$ . Ber. Ag 33.16, S 26.26, K 20.05.

Gef. » 33.02, 32.73, » 26.63, » 20.50, 20.45.

Das andere Salz war mit dem Schwickerschen identisch.

0.4834 g Sbst.: 0.2533 g AgCl, 0.1544 g  $K_2SO_4$ , 0.8281 g  $BaSO_4$ .

$K_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$ . Ber. Ag 39.13, S 23.21, K 14.13.

Gef. » 39.44, » 23.52, » 14.34

#### 4. Ammoniakhaltige Rubidium-silber-thiosulfate.

In analoger Weise wie beim Kaliumthiosulfat wurden auch die Versuche mit Rubidiumthiosulfat angestellt.

Nach vielen Fehlschlägen wurde hier neben den weißen Doppelsalzen auch das gelbe isoliert. Das weiße Salz entspricht dem Schwickerschen Kaliumsalze, während dem gelben am besten die Formel  $3Rb_2S_2O_3 \cdot 4Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$  gegeben wird.

0.2466 g des weißen Salzes: 0.1124 g AgCl, 0.3689 g  $BaSO_4$ , 0.1089 g  $Rb_2SO_4$ .

$Rb_2S_2O_3 \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot NH_3$ . Ber. Ag 34.38, S 20.42, Rb 27.20.

Gef. » 34.30, » 20.55, » 26.94.

0.1869 g des gelben Salzes: 0.0986 g AgCl, 0.2819 g  $BaSO_4$ , 0.0694 g  $Rb_2SO_4$ .

$3Rb_2S_2O_3 \cdot 4Ag_2S_2O_3 \cdot NH_4$ . Ber. Ag 39.62, S 20.59, Rb 23.51.

Gef. » 39.71, » 20.71, » 23.76.

Wie schon erwähnt, zersetzte sich das gelbe Salz: es wurde schwarz und sah nach einiger Zeit ähnlich wie Metallfeile aus. Unter dem Mikroskop konnte man die ursprüngliche Krystallform noch erkennen, doch war der Krystallkörper mit einem schwarzen Überzug bedeckt. Dieses Zersetzungsprodukt, das längere Zeit an der Luft gelegen hatte, wurde auch untersucht. Es wurde mit Wasser ausgelaugt, um den alkalischen Bestandteil zu entfernen, mit Salzsäure behandelt, um unverändertes Thiosulfat zu zerstören, dann mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet und eine gewogene Menge des dabei erhaltenen Rückstandes durch Glühen im Wasserstoffstrom reduziert. Im Tiegel blieb reines krystallisiertes Silber von weißer Farbe zurück. Der Versuch wurde wiederholt, doch beide Male blieb der dabei gefundene Gehalt an Silber (77.7 bezw. 80.6 %) hinter der für reines  $Ag_2S$  berechneten Prozentzahl, 87.1 %, zurück.

Das Sulfid mußte sich also beim Liegen an der Luft teilweise zu Sulfat oxydiert haben. Ein entsprechendes Resultat zeitigte ein dritter Versuch, bei dem das Verhältnis von Ag zu S bestimmt wurde. Es wurde nach der Analyse kleiner gefunden, als es sich für  $Ag_2S$  berechnet.

#### 5. Caesiumthiosulfat und einige Doppelsalze.

Das Caesiumthiosulfat wurde auf dieselbe Weise gewonnen wie die Thiosulfate des Rubidiums und Lithiums.

25 g Caesiumcarbonat und 42 g Bariumthiosulfat wurden gemischt und 1½ Tage lang mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Durch energisches Konzentrieren der abfiltrierten Lösung wurden kleine, undeutliche Krystalle erhalten.

0.3211 g Sbst.: 0.3699 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1930 g Sbst.: 0.2145 g BaSO<sub>4</sub>,  
0.1690 g Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1951 g Sbst.: 0.1711 g Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ber. Cs 64.25, S 15.49.  
Gef. » 64.36, 64.44, » 15.82, 15.28.

Aus der Mutterlauge des Thiosulfates erhielten wir einmal langgestreckte, große Krystalle, die ebenso wie die kleinen sehr hygroskopisch sind und im Exsiccator über Schwefelsäure verwittern. Es war leider nicht möglich, sie krystallographisch zu bestimmen, da sie an der Luft zu schnell Wasser anzogen.

Auffallend ist es, daß beim Hinzufügen von verdünnter Säure zu einer ziemlich konzentrierten Lösung von Caesiumthiosulfat einige Zeit verstreicht, wenigstens einige Sekunden, bis die Schwefelabscheidung sichtbar wird, während sie beim Lithumthiosulfat fast augenblicklich eintritt; bei verdünnten Lösungen dauert es sogar oft einige Minuten, bis man die Schwefelabscheidung erkennen kann.

Das Rubidiumthiosulfat steht in dieser Beziehung zwischen den beiden anderen, und ganz analog verhalten sich auch die Doppelsalze.

Wird Jod zu einer Lösung von Caesiumthiosulfat gebracht, so gebraucht es noch viel längere Zeit zur Lösung, als beim Rubidiumthiosulfat; erst nachdem genügend Caesiumjodid gebildet ist, wird es schneller aufgenommen. Es dauerte geraume Zeit, bis sich aus der Lösung Krystalle abschieden, außerdem trat teilweise Zersetzung unter Bildung anderer Polythionate und Abscheidung von Schwefel ein; doch war es gelungen, eine zur Analyse genügende Menge von Caesiumtetrathionat zu erhalten.

0.1789 g Sbst.: 0.1308 g Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cs<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Cs 54.25. Gef. Cs 53.73.

#### Caesium-kupfer-thiosulfat.

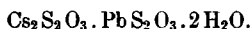
Es wurde ganz analog wie bei der Darstellung der Rubidiumsalsze verfahren. Jedoch wurden hier nur gelbe Salze erhalten. Am schönsten entstand es aus einer Lösung, welche Caesiumthiosulfat und Kupfersulfat im Verhältnis 3:1 enthält. Das Caesiumkupferthiosulfat ist in Wasser nur unter Zersetzung leicht löslich und verhält sich im übrigen wie die gelben Rubidiumdoppelsalze.

0.2026 g Sbst.: 0.0498 g Cu<sub>2</sub>S, 0.2881 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1112 g Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 19.47, S 19.63, Cs 40.72.  
Gef. » 19.63, » 19.53, » 40.33.

## Caesium-blei-thiosulfat.

Das Caesiumbleithiosulfat verhält sich dem Bleithiosulfat gegenüber etwas anders wie Rubidium- und Kaliumthiosulfat. In eine konzentrierte Lösung von Caesiumthiosulfat wurde Bleithiosulfat eingetragen und unter Erwärmen und Schütteln gelöst. Als nichts mehr in Lösung ging, wurde noch warm in ein kleines Becherglas filtriert. Beim Erkalten schieden sich nun aus dem Filtrat schöne, kleine, glänzende, weiße Nadelchen ab, die infolge ihrer Schwere schnell zu Boden sanken. Bei dem entsprechenden Versuch mit Rubidium gestand die Lösung schnell zu einem Brei anders aussehender Krystallnadeln, die auch eine andere Zusammensetzung hatten. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Das Salz ist nicht hygroskopisch und licht- und luftbeständig. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:



Die einfache Formel spricht wieder dafür, daß ein echtes Doppelsalz vorliegt.

0.2621 g Sbst.: 0.1085 g  $\text{PbSO}_4$ , 0.1298 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pb 28.23, -Cs 36.30.

Gef. » 28.27, » 36.39.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes, die an der Luft stehen gelassen wurde, schieden sich nach einigen Tagen kleine, schön ausgebildete Krystalle von ganz anderem Habitus aus, deren Krystallflächen, wenigstens in der Mutterlauge, teilweise in den Regenbogenfarben schillerten. Auch sie sind hygroskopisch und licht- und luftbeständig.

0.2614 g Sbst.: 0.4145 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.1507 g Sbst.: 0.0404 g  $\text{PbSO}_4$ , 0.0961 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

$2\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pb 18.33, S 17.04, Cs 47.12.

Gef. » 18.32, » 16.78, » 46.86.

Die Zusammensetzung dieses letzten Salzes ist also eine ganz analoge, wie die der entsprechenden Rubidiumbleithiosulfate, während das erste Salz dem Kaliumbleithiosulfat entspricht.

## Caesium-silber-thiosulfat.

Wie alle Alkalithiosulfate löst auch Caesiumthiosulfat Chlorsilber auf, aber noch schwieriger und noch langsamer als Kalium- oder Rubidiumthiosulfat. Es mußte längere Zeit erwärmt und fortgesetzt geschüttelt werden, ehe von dem frisch gefällten Chlorsilber ein merklicher Teil in Lösung gegangen war. Als sich eine weiße Trübung bildete, wurde schnell abfiltriert und das Filtrat in den dunkeln Exsiccator über Schwefelsäure zum Ausrystallisieren gestellt. In kürzerer Zeit als beim Rubidiumsilberthiosulfat schieden sich hier anfangs kleinere, später größere, seidenglänzende Nadelchen ab, die ganz aus-sahen wie die des Rubidiumsalzes. Sie wurden von der Mutterlauge, aus der sich später noch etwas von demselben Salz ausschied, getrennt, getrocknet und analysiert.

0.2423 g Sbst.: 0.0616 g AgCl, 0.2926 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1532 g Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 2 Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O. Ber. Ag 18.97, S 16.90, Cs 46.75.  
 Gef. » 19.14, » 16.58, » 46.46.

Das Doppelsalz hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Rubidiumsalz. Ebenso wie dieses wird es nicht feucht an der Luft, ist licht- und luftbeständig und zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

#### Caesium-magnesium-thiosulfat.

Das Doppelsalz wurde auf dieselbe Weise wie beim Rubidiumthiosulfat dargestellt.

0.2532 g Sbst.: 0.3747 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0450 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.5098 g Sbst.:  
 0.0897 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 0.2495 g Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Ber. S 20.59, Mg 3.91, Cs 42.71.  
 Gef. » 20.32, » 3.87, 3.71, » 42.45.

Das Caesiummagnesiumthiosulfat entspricht also in seiner Zusammensetzung dem Rubidium-, Kalium- und dem Ammoniumsalz und zeigt auch die gleichen Eigenschaften.

#### 6. Ammoniakhaltige Caesium-silber-thiosulfate.

Es wurde ferner auch versucht, ammoniakhaltige Caesiumsilbersalze darzustellen, aber nicht mit demselben Erfolg.

Die Salze entstanden wohl, doch bildete sich immer ein Gemisch von gelben und weißen Körpern, die sich nicht trennen ließen.

Ebenso erfolglos waren wiederholte Versuche, Doppelsalze des Kalium-, Rubidium- und Caesiumthiosulfats mit Aurothiosulfat darzustellen.

Breslau und München, den 18. März 1907.

### 187. F. W. Semmler und K. Bartelt: Über das Myrtenol, einen primären Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O aus dem ätherischen Öl von *Myrtus communis* L.

[Mitteilung aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. F. W. Semmler in der Sitzung vom 11. März; eingegangen am 21. März 1907.)

#### I. Einleitung und bisher bekannte Tatsachen des Myrtenols.

Die im westlichen Teil der Mittelmeerländer, namentlich in Südfrankreich und Spanien, aber auch auf Corsica usw. vorkommende Myrte (*Myrtus communis* L.) enthält in allen ihren Teilen, besonders aber in den Blüten und Blättern, ein angenehm riechendes ätherisches Öl. Auch in den frischen Früchten wurde ein solches festgestellt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Raybaud, Journ. de Pharm. [2] 20 463 [1834].