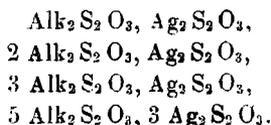


286. Erik Jonsson: Über Alkali-silber-thiosulfate und ihr Ammoniak-Additionsvermögen.

(Eingegangen am 13. August 1921.)

Einige Alkali-silber-thiosulfate besitzen das Vermögen, Ammoniak zu addieren. Schwicker¹⁾ beschreibt ein ammoniak-haltiges Kalium-silber-thiosulfat von der behaupteten Formel $K_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3, 2NH_3$. Auch ein Na Salz von analoger Zusammensetzung glaubt er unter den Händen gehabt zu haben, obwohl die Analysen desselben keine konstanten Werte gaben. Meyer und Eggeling²⁾ bestätigen die Zusammensetzung des Kaliumsalzes und beschreiben ein zweites von der Formel $5K_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3, NH_3$ sowie zwei Rb-Salze. Weder Schwicker, noch Meyer und Eggeling haben aber quantitative Bestimmungen des Ammoniaks gemacht, sondern nur qualitative Analysen mit dem Neßlerschen Reagens. Ich habe darum die Versuche von Schwicker, Meyer und Eggeling wiederholt und dabei etwas abweichende Resultate erhalten. Auch habe ich einige neue Alkali-silber-thiosulfate dargestellt und auf ihr Additionsvermögen für Ammoniak geprüft.

Rosenheim und Steinhäuser³⁾ haben gezeigt, daß viele Alkali-silber-thiosulfate von komplizierter Zusammensetzung, die in der Literatur vorkommen, lediglich Gemische sind. Die chemischen Individuen lassen sich gewöhnlich unter einen von den folgenden Typen einreihen:



Sehr auffällig ist es, daß in der Literatur nur ein Ammoniumsalz vorkommt, nämlich das von Herschel⁴⁾ beschriebene $(NH_4)_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3$, das er aus Silberchlorid und Ammonium-thiosulfat erhielt. Er hat aber keine Analysenangaben für die Formel gegeben. Die Existenz dieses Salzes ist auch von Rosenheim und Steinhäuser³⁾ bezweifelt worden. Wenigstens gelang es ihnen nicht, das Salz durch Ausfällen einer Lösung von Chlorsilber in Ammonium-thiosulfat durch Alkohol zu erhalten. Dagegen erhielten sie Salze von anderer Zusammensetzung, wenn sie Lösungen von Silberhalogenen in Ammonium-thiosulfat langsam verdunsten ließen. Diese Salze enthielten stets Halogene. Durch Austauschen von Silberchlorid gegen Silber-

¹⁾ B. 22, 1728 [1889]. ²⁾ B. 40, 1351 [1907].

³⁾ Z. a. Ch. 25, 72 [1900]. ⁴⁾ Edinb. phil. Journ. 1, 26, 398.

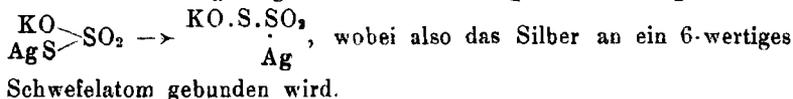
oxyd ist es mir gelungen, das Herschelsche Salz, sowie ein Salz von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3, 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu erhalten.

Die Komplexbildungs-Tendenz der Thiosulfate beruht nach Werner auf der Fähigkeit des Schwefels, mit Schwermetallen und Edelmetallen in nicht-ionogene Bindung zu treten. Die Konstitution von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist demnach $\text{AgS} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$. Wenn in diesem Komplexsalze einige Nebenvalenzen des Silbers nicht betätigt sind, so dürfte das Salz dazu fähig sein, Ammoniak bezw. Wasser zu addieren. Nach dieser Anschauung sollten die Salze, die den Reihen: $2\text{Alk}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $5\text{Alk}_2\text{S}_2\text{O}_3, 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ angehören, in welchen die Nebenvalenzen des Silbers vollständiger betätigt sind, keine so ausgesprochene Tendenz zur Ammoniak-Addition zeigen. Es ist mir auch gelungen zu zeigen, daß keine Addition von Ammoniak in Salzen von diesen letzten Typen vorkommt. Dagegen können die K- und Rb-Salze vom Typus $\text{Alk}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ein wenig Ammoniak addieren, aber nicht der Schwickerschen Formel entsprechend, sondern nur ein Drittel der nach dieser Formel berechneten Ammoniakmenge.

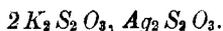
Schwicker hat versucht, die Konstitution der Thiosulfate zu ermitteln. Vom Natriumkalium-thiosulfat hat er zwei Isomere erhalten. Die Isomerie erklärt er so, daß in dem einen Falle K, in dem anderen Na direkt an Schwefel, gemäß den Formeln $\text{KS} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{ONa}$ und $\text{NaS} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK}$, gebunden sei. Auch unter den Alkali-silber-thiosulfaten gibt es isomere Formen. Meyer und Eggeling erwähnen weiße und gelbe Salze und ziehen, um dies zu erklären, eine Isomerie im Schwickerschen Sinne in Frage. Das Vorkommen weißer und gelber Alkali-silber-thiosulfate habe ich bestätigen können, aber die Isomerie hat vermutlich einen anderen Grund. Die gelben Salze sind schwerlöslicher und weniger süß als die weißen. Da sie aber von verdünnten Chloriden nicht gefällt werden, so scheinen sie ebenso komplex wie die weißen Salze zu sein. Die komplexe Natur der Alkali-silber-thiosulfate beruht ja nach Werner auf einer nicht-ionogenen Bindung zwischen Silber und Schwefel. Wir müssen darum annehmen, daß auch in den gelben Salzen eine solche Bindung vorkommt. Eine Stütze dieser Anschauung ist folgender Versuch, bei welchem ich das Silber gegen Äthyl ausgetauscht und das Reaktionsprodukt untersucht habe: 1 Mol. gelbes KAgS_2O_3 und 1 Mol. Jodäthyl wurden mit wenig Wasser versetzt und in einem Kolben, der mit einem Rückflußkühler verbunden war, auf dem Wasserbade 2—3 Stdn. erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers und des unveränderten Salzes wurde die Lösung bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Aus der Alkohol-lösung erhielt ich die Äthylverbindung in langen Nadeln, die durch

Kochen mit Salzsäure gespalten wurde, wobei Mercaptan entstand, das an seinem Geruch erkannt wurde. Die Äthylgruppe war also an Schwefel gebunden. Da Äthyl ein Silberatom ersetzte, so ist es wahrscheinlich, daß auch das Silber direkt an Schwefel gebunden ist. Wäre das Silber an Sauerstoff gebunden, so hätte die Äthylverbindung bei der Spaltung Alkohol anstatt Mercaptan geben müssen. Die Probe auf Äthylalkohol mit Jod und Alkali gab aber ein negatives Resultat.

Durch vorsichtiges Erwärmen mit Wasser kann man oft die gelben Salze aus den weißen erhalten. Wird zu heftig erhitzt, so wird die Farbe immer tiefer, und schließlich wird schwarzes Silbersulfid abgeschieden, wobei auch Schwefeldioxyd und Sulfat entstehen. Die Zersetzung der Silberpolythionate geschieht ebenfalls unter Veränderung der Farbe von weiß über gelb bis schwarz. Es ist darum wahrscheinlich, daß die gelben Salze Zwischenprodukte bei der Zersetzung der weißen Salze sind. Daß man nur wenige gelbe Salze hat isolieren können, ist darauf zurückzuführen, daß in der Regel die Zersetzungsgeschwindigkeit derselben zu groß ist. Nach dieser Anschauung beruht also die Isomerie auf einer intramolekularen Umlagerung, wobei aber die Silberatome stets an Schwefel gebunden bleiben. Hierdurch wird ein instabiles Molekül gebildet, das unter Bildung von Silbersulfid, Schwefeldioxyd und Alkalisulfat leicht zerfällt. Diese Umlagerung könnte z. B. in folgender Weise geschehen:



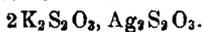
Versuche.



2 g Silbernitrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit soviel Ammoniak versetzt, daß sich der erst gebildete Niederschlag wieder löste. Als dann eine konz. Lösung von 4 g Kaliumthiosulfat auf einmal zugesetzt wurde, schied sich nach kurzer Zeit ein weißes, prismatisches Salz von der obigen Formel ab, das nach 4-stündigem Aufbewahren im Exsiccator analysiert wurde.

0.1565 g Sbst.: 0.0641 g AgCl, 0.0760 g K_2SO_4 . — 0.2100 g Sbst.: 0.0841 g AgCl, 0.1039 g K_2SO_4 . — 0.3012 g Sbst.: 0.1252 g AgCl, 0.6250 g $BaSO_4$.

Titration: 0.2393 g Sbst.: 19.11 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung. — 0.4486 g Sbst.: 35.90 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung.

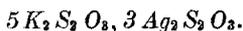


Ber. K 22.07, Ag 30.45, S_2O_3 47.48.

(gef. » 21.79, 22.20, » 30.84, 30.14, 31.28, » (49.84). 47.06, 47.16.

Das Salz ist ziemlich löslich in Wasser und sehr leicht löslich in Ammoniak. Aus einer ammoniakalischen Lösung krystallisiert es unverändert wieder aus. Es ist also nicht fähig, Ammoniak zu addieren. Verd. Salzsäure fällt kein Silberchlorid aus. Durch konz. Säure wird das Salz unter Abscheidung von Silbersulfid zersetzt.

Diese Verbindung ist zwar von Cohen¹⁾ besprochen worden; Rosenheim und Steinhäuser²⁾, die den Versuch Cohens wiederholten, erhielten aber die Verbindung $5K_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3$ und zeigten auch, daß Cohens Analysen besser mit dieser Formel übereinstimmen. Man muß deshalb annehmen, daß Cohen nie die Verbindung $2K_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3$ unter den Händen gehabt hat.



Um diese Verbindung zu erhalten, wiederholte ich Cohens Versuch: Eine Lösung von 1 Tl. Silbernitrat und 2 Tln. Kaliumthiosulfat, mit wenig Kaliumcarbonat versetzt, wurde 8 Min. erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Silbersulfids krystallisierten aus der Flüssigkeit lange, weiße Prismen. Die Analyse bestätigte die von Rosenheim und Steinhäuser gefundene Zusammensetzung.

0.3885 g Sbst.: 0.1718 g AgCl, 0.1725 g K_2SO_4 . — Titration: 0.2841 g Sbst.: 22.55 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung.

$5K_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3$. Ber. K 20.20, Ag 33.45, S_2O_3 46.35.

Gef. » 19.93, » 33.28, » 46.77.

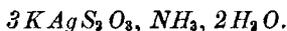
Um das Additionsvermögen des Salzes für Ammoniak zu prüfen, habe ich die Substanz in konz. Ammoniak gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierte aber das unveränderte Salz wieder aus:

0.3987 g Sbst.: 0.1743 g AgCl. — Titration: 0.4603 g Sbst.: 36.46 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung.

$5K_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3$. Ber. Ag 33.45, S_2O_3 46.35.

Gef. » 32.90, » 46.67.

Drei Ammoniak-Bestimmungen gaben 0.14, 0.09 und 0.09 %. Diese Ammoniakmenge dürfte von der Verbindung adsorbiert sein, da sie aus einer Ammoniaklösung krystallisierte. Die von Meyer und Eggeling³⁾ besprochene Verbindung $5K_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3, NH_3$ verlangt 0.87 % Ammoniak. In ihren chemischen Eigenschaften zeigt die Verbindung Übereinstimmung mit $2K_2S_2O_3, Ag_2S_2O_3$.



In der Absicht, die von Schwicker⁴⁾ beschriebene Verbindung $KAgS_2O_3, NH_3$ zu erhalten, löste ich 6.8 g Silbernitrat in wenig

¹⁾ J. 1887, 397. ²⁾ Z. a. Ch. 25, 72 [1900]. ³⁾ B. 40, 1351 [1907].

⁴⁾ B. 22, 1728 [1839].

Wasser und versetzte die Lösung mit konz. Ammoniak, bis der gebildete Niederschlag wieder verschwand, worauf eine konz. Lösung von 8 g Kaliumthiosulfat zugesetzt wurde. Nach einigen Minuten krystallisierte in der Kälte ein Salz von Tafelform aus. Die Analyse bestätigte die Schwickersche Formel nicht, sondern führte zur Formel $3KAgS_2O_3, NH_3, 2H_2O$.

0.2485 g Sbst.: 0.1263 g AgCl, 0.0800 g K_2SO_4 . — 0.2348 g Sbst.: 0.1196 g AgCl, 0.0767 g K_2SO_4 . — Titration: 0.1748 g Sbst.: 12.10 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung. — Titration: 0.2312 g Sbst.: 15.95 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung.

Das aus 0.1642 g Sbst. ausgetriebene Ammoniak neutralisierte 6.81 ccm 0.001367 g/ccm- H_2SO_4 . — 0.7124 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 745 mm).

$3KAgS_2O_3, NH_3, 2H_2O$.

Ber. K 14.13, Ag 38.98, S_2O_3 40.51, NH_3 2.05.
Gef. » 14.45, 14.66, » 38.25, 38.34, » 40.79, 40.65, » 1.97, 2.11.
Ber. H_2O 4.34.

Das Salz wurde nun mit ein wenig verdünntem Ammoniak versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei veränderte sich die Farbe des Salzes allmählich und wurde bald gelb. Als das ungelöste Salz eine rein gelbe Farbe zeigte, wurde das Erwärmen abgebrochen und die Flüssigkeit sofort gekühlt. Das Salz bestand aus hexagonalen Pyramiden von derselben Zusammensetzung wie das weiße.

0.3082 g Sbst.: 0.1582 g AgCl, 0.0997 g K_2SO_4 . — Titration: 0.1667 g Sbst.: 11.50 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung.

Das aus 0.2130 g Sbst. ausgetriebene Ammoniak neutralisierte 8.18 ccm 0.001367 g/ccm- H_2SO_4 . — Das aus 0.1860 g Sbst. ausgetriebene Ammoniak neutralisierte 7.07 ccm 0.001367 g/ccm- H_2SO_4 .

$3KAgS_2O_3, NH_3, 2H_2O$.

Ber. K 14.13, Ag 38.98, S_2O_3 40.51, NH_3 2.05, H_2O 4.34.
Gef. » 14.52, » 38.63, » 40.65, » 1.82, 1.81.

Wird die weiße Verbindung zu heftig oder zu lange mit Ammoniak erwärmt, so zerfällt die erstgebildete gelbe Verbindung unter Bildung von Silbersulfid, Schwefeldioxyd und Alkalisulfat.

Das Ammoniak dürfte hier chemisch gebunden sein, denn anderenfalls sollte es beim Aufbewahren der Substanz im Exsiccator verloren gehen. Die Analysen wurden mit Substanzen ausgeführt, die wenigstens 18 Stdn. im Exsiccator aufbewahrt worden waren.

$KAgS_2O_3$.

Wenn man die weiße Verbindung $3KAgS_2O_3, NH_3, 2H_2O$ mit wenig Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich ein Teil davon und der Rückstand wird in ein gelbes Salz umgewandelt. Die

Mutterlauge dieses gelben Salzes setzt beim Kühlen ein weißes Salz ab. Diese beiden Verbindungen haben die Zusammensetzung $KAgS_2O_3$. Das weiße Salz enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, krystallisiert in Nadeln und schmeckt sehr süß. Das gelbe ist wasserfrei, krystallisiert in hexagonalen Pyramiden, schmeckt nur wenig süß und ist schwerer löslich als das weiße. Die beiden Isomeren sind im Dunkeln beständig, im Sonnenlicht verändert sich das gelbe schneller als das weiße. Von Salzsäure wird kein Silberchlorid ausgefällt. Eine heiße Lösung des weißen Isomeren in Ammoniak scheidet beim Abkühlen die weiße ammoniakhaltige Verbindung $3KAgS_2O_3, NH_3, 2H_2O$ ab.

Analyse des weißen Salzes: 0.3831 g Sbst.: 0.1927 g AgCl, 0.1166 g K_2SO_4 . — 0.2465 g Sbst.: 0.1238 g AgCl, 0.0764 g K_2SO_4 . — Titration: 0.2165 g Sbst.: 17.18 ccm 0.005685 g/ccm-Jodlösung.

$2KAgS_2O_3, 3H_2O$.

Ber. K 13.66, Ag 37.72, S_2O_3 39.19, H_2O 9.43.

Gef. » 13.66, 13.91, » 37.86, 37.80, » 39.85.

Analyse des gelben Salzes: 0.3341 g Sbst.: 0.1846 g AgCl. — 0.3155 g Sbst.: 0.1743 g AgCl. — 0.2024 g Sbst.: 0.3646 g $BaSO_4$. — 0.2780 g Sbst.: 0.0934 g K_2SO_4 .

$KAgS_2O_3$. Ber. K 15.09, Ag 41.64, S_2O_3 43.27.

Gef. » 15.48, » 41.58, 41.58, » 43.26.

$2NaAgS_2O_3, 3H_2O$.

Eine konz. Lösung von Natriumthiosulfat wurde mit kleinen Portionen Silberchlorid versetzt, bis der letzte Zusatz ungelöst blieb. Nach einiger Zeit setzte die im Dunkeln aufbewahrte Lösung eine reichliche Menge Krystalle ab, die von obiger Zusammensetzung waren. Aus alkoholischem Ammoniak krystallisierte das Salz in kleinen, unregelmäßigen Tafeln, die aber kein Ammoniak enthielten.

0.2852 g Sbst.: 0.1519 g AgCl, 0.0704 g Na_2SO_4 . — Titration: 0.1900 g Sbst.: 15.65 ccm 0.005685 g/ccm-Jodlösung.

$2NaAgS_2O_3, 3H_2O$. Ber. Na 8.52, Ag 39.96, S_2O_3 41.52, H_2O 10.00.

Gef. » 7.99, » 40.08, » 41.37.

$5(NH_4)_2S_2O_3, 3Ag_2S_2O_3$.

Herschel¹⁾ hat Versuche gemacht, aus Silberchlorid und Ammoniumthiosulfat Ammonium-silberthiosulfate zu erhalten. Rosenheim und Steinhäuser²⁾, die diese Versuche wiederholten, haben gezeigt, daß die Produkte, die Herschel erhielt, keine chemischen Individuen waren. Durch Austauschen von Silberchlorid gegen Silberoxyd gelang es mir, zwei Ammonium-silber-thiosulfate zu erhalten.

¹⁾ Edinb. phil. Journ. 1, 26 u. 398. ²⁾ Z. a. Ch. 25, 72 [1900].

Eine Lösung von 10 g Silbernitrat wurde in Silberoxyd übergeführt. Das Oxyd wurde unter Abkühlen in kleinen Portionen zu einer konz. Lösung von 9 g Ammoniumthiosulfat zugefügt. Aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten lange Prismen von der Formel $5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3, 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

0.2610 g Sbst.: 0.1292 g AgCl. — 0.2797 g Sbst.: 0.1389 g AgCl. — Titration: 0.2014 g Sbst.: 17.89 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung. — Titration: 0.2414 g Sbst.: 21.40 ccm 0.00667 g/ccm-Jodlösung.

Das aus 0.4192 g Sbst. ausgetriebene NH_3 neutralisierte 41.25 ccm 0.00283 g/ccm- H_2SO_4 . — Das aus 0.2289 g Sbst. ausgetriebene NH_3 neutralisierte 22.79 ccm 0.00283 g/ccm- H_2SO_4 .

$5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3, 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ber. NH_4 10.46, Ag 37.53, S_2O_3 52.01.

Gef. » 10.24, 10.37, » 37.26, 37.38, » 52.35, 52.23.

Das Salz ist in Ammoniak sehr leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Ein Teil davon wurde in schwach alkoholischem Ammoniak gelöst. Aus der Lösung krystallisierte das unveränderte Salz. Gleich der entsprechenden K-Verbindung addiert das Ammoniumsalz mithin kein Ammoniak. In der Löslichkeit, Krystallform usw. stimmt es ebenfalls mit dem K-Salz überein.

$(\text{NH}_4)\text{AgS}_2\text{O}_3$.

Um dieses Salz darzustellen, löste ich 4 g Silberoxyd in konz. Ammoniak und setzte eine konz. Lösung von 5 g Ammoniumthiosulfat hinzu. Da nach mehreren Stunden keine Krystallisation eintrat, wurde Alkohol bis zu beginnender Trübung zugefügt und die Lösung filtriert. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich prismatische Krystalle ab.

0.4984 g Sbst.: 0.2988 g AgCl. — 0.4300 g Sbst.: 0.2584 g AgCl. — Titration: 0.1919 g Sbst.: 17.92 ccm 0.005685 g/ccm-Jodlösung. — Das aus 0.3009 g Sbst. ausgetriebene NH_3 neutralisierte 18.53 ccm 0.00348 g/ccm H_2SO_4 .

$\text{NH}_4\text{AgS}_2\text{O}_3$. Ber. NH_4 7.57, Ag 45.37, S_2O_3 47.06.

Gef. » 7.88, » 45.12, 45.23, » 46.90.

In ihren chemischen Eigenschaften stimmt die Verbindung mit der vorigen überein. Ammoniak wird nicht addiert. Wenn man das Salz mit Wasser erwärmt, so erhält man vorübergehend eine dunkelgelbliche Färbung, ein gelbes Salz läßt sich aber nicht isolieren.

$5\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3, 3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1.7 g Silbernitrat, in wenig Wasser gelöst, wurden mit konz. Ammoniak bis zur vollständigen Lösung des gebildeten Niederschlages versetzt und dann eine konz. Lösung von 3.4 g $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hinzugefügt.

Beim Abkühlen krystallisierte ein weißes, prismatisches Salz. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung gelb und setzte nach einiger Zeit gelbe Krystalle eines anderen Salzes ab. Meyer u. Eggeling¹⁾, die dieses Salz bereits isoliert haben, bemerkten ebenfalls ein weißes Salz, erhielten aber davon keine zur Analyse hinreichende Menge. Das weiße Salz besitzt die Formel $5\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem entsprechenden K-Salz überein.

0.2579 g Sbst.: 0.0927 g AgCl, 0.1434 g Rb_2SO_4 . — 0.2539 g Sbst.: 0.0911 g AgCl, 0.1402 g Rb_2SO_4 . — 0.2478 g Sbst.: 0.3823 g BaSO_4 . — Titration: 0.1750 g Sbst.: 12.95 ccm 0.005685 g/ccm-Jodlösung.

$5\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ber. Rb 35.62, Ag 26.99, S_2O_3 37.39.

Gef. » 35.60, 35.35, » 27.05, 27.00, » 37.05, 37.16.

Die Verbindung enthielt kein Ammoniak.

$3\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Als ich die Verbindung $5\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $3\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmte, wurde die Lösung nebst Bodensubstanz allmählich gelb. Das gelbe Salz, das aus Prismen bestand, wurde abfiltriert und analysiert. Aus der heißen Mutterlauge setzten sich beim Abkühlen kleine weiße Krystalle ab, die trotz wiederholter Darstellungen zur Analyse nicht ausreichten.

Analyse des gelben Salzes: 0.4256 g Sbst.: 0.2250 g AgCl, 0.1569 g Rb_2SO_4 . — 0.2695 g Sbst.: 0.1423 g AgCl, 0.0995 g Rb_2SO_4 . — 0.3093 g Sbst.: 0.4698 g BaSO_4 .

$3\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ber. Rb 23.73, Ag 39.94, S_2O_3 36.33.

Gef. » 23.60, 23.64, » 39.79, 39.74, » 36.48.

Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Ammoniak aber leicht löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisiert die von Meyer u. Eggeling beschriebene Verbindung $3\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $4\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_3 .

$3\text{RbAgS}_2\text{O}_3$, NH_3 , $2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Verbindung wurde durch tropfenweisen Zusatz einer konz. Rubidiumthiosulfat-Lösung zu einer ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung in der Kälte dargestellt. In die letztere Lösung wurden einige Impfkristalle des Salzes $3\text{KAgS}_2\text{O}_3$, NH_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ gelegt und das Zufügen fortgesetzt, bis um die Impfkristalle eine Krystallabscheidung begann. Das Salz entspricht in seinen chemischen Eigenschaften der analogen K-Verbindung. Meyer u. Eggeling haben

¹⁾ B. 40, 1351 [1907].

dasselbe Salz schon dargestellt, aber keine Ammoniak-Analyse gemacht und darum dem Salz die Formel $Rb_2S_2O_3$, $Ag_2S_2O_3$, NH_3 gegeben. Alle Versuche, ein gelbes Isomere von obiger Zusammensetzung zu gewinnen, waren vergebens. Ich erhielt immer die vorher beschriebene gelbe Verbindung $3Rb_2S_2O_3$, $4Ag_2S_2O_3$.

0.1985 g Sbst.: 0.0880 g AgCl, 0.0820 g Rb_2SO_4 . — 0.1808 g Sbst.: 0.0807 g AgCl, 0.0748 g Rb_2SO_4 . — Titration: 0.1315 g Sbst.: 9.09 ccm 0.905685 g/ccm-Jodlösung.

Das aus 0.2092 g Sbst. ausgetriebene NH_3 neutralisierte 2.55 ccm 0.00348 g- H_2SO_4 . — Das aus 0.2391 g Sbst. ausgetriebene NH_3 neutralisierte 2.90 ccm 0.00348 g/ccm- H_2SO_4 .

$3RbAgS_2O_3$, NH_3 , $2H_2O$.

Ber. Rb 26.45, Ag 33.39, S_2O_3 34.70, NH_3 1.75, H_2O 3.71.
Gef. » 26.45, 26.48, » 33.36, 33.59, » 34.72, » 1.47, 1.47.

$Ag_2S_2O_3$, $3NH_3$, H_2O .

1 Mol. Alkalithiosulfat mit 4—6 Molen Silbernitrat in Ammoniak gelöst, gab ein schön seideglänzendes Salz von obiger Zusammensetzung. Es war ziemlich löslich in Wasser und leicht löslich in Ammoniak, erwies sich aber als sehr unbeständig und zerfiel teilweise schon während des Trocknens.

0.3173 g Sbst.: 0.2299 g AgCl. — 0.2594 g Sbst.: 0.1900 g AgCl, 0.3090 g $BaSO_4$. — Titration: 0.2206 g Sbst.: 12.57 ccm 0.005685 g/ccm-Jodlösung.

Das aus 0.1661 g Sbst. ausgetriebene NH_3 neutralisierte 17.38 ccm 0.00348 g/ccm- H_2SO_4 . — Das aus 0.2367 g Sbst. ausgetriebene NH_3 neutralisierte 24.86 ccm 0.00348 g/ccm- H_2SO_4 .

$Ag_2S_2O_3$, $3NH_3$, H_2O .

Ber. Ag 54.49, S_2O_3 28.31, NH_3 12.90, H_2O 4.30.
Gef. » 54.53, 55.12, » 28.61, 28.62, » 12.65, 12.69.