

5. Die Hauptabsorptionsbande jeder dieser Verbindungen in wäßriger Natronlauge erscheint als aus 2 Komponenten oder Banden zusammengesetzt. Tatsächlich sind aber mehr als 2 Komponenten vorhanden, und nur der allgemeine Eindruck ist der von 2 Komponenten, die zusammenwirken, um die beobachtete Bande hervorzubringen.

6. Das Gleichgewicht, welches zwischen diesen beiden Komponenten oder Banden zu bestehen scheint, hängt ab von der Stellung der substituierenden Gruppe im Molekül. Es wurde bei der Untersuchung der Absorptionsspektren der Nitro-Derivate derselbe allgemeine Effekt gefunden, der in der früheren Arbeit über die Methyl-Derivate beschrieben ist, d. h.: Substitution in *o'*-Stellung verursacht eine Intensitäts-Zunahme bei der Komponente mit niedrigerer Frequenz und eine entsprechende Abnahme bei der Komponente mit höherer Frequenz. Substitution in *m*- oder *o'*-Stellung verursacht eine Abnahme bei der Komponente niedrigerer Frequenz; kommt noch eine Substitution in *o'*-Stellung hinzu, so verursacht diese eine Verminderung der Summe der Intensitäten der beiden Banden. Substitution in *m'*-Stellung ruft im Vergleich zu der unsubstituierten Verbindung praktisch keine Veränderung im Absorptionsspektrum hervor. Substitution in *p'*-Stellung verursacht eine sehr merkbare Intensitäts-Verstärkung der Hauptbande, eine Intensitäts-Verminderung der zweiten Bande und eine Frequenz-Erniedrigung der Mitte der Hauptbande.

7. Die Mononitro-Derivate des Benzolazo-phenols zeigen in wäßriger Natronlauge dieselbe allgemeine Doppelstruktur und dasselbe Gleichgewicht in der zweiten Absorptionsbande, wie in der ersten oder Hauptbande; dies beweist, daß diese zweite Bande eine harmonische zur ersten ist und durch dieselben Stellungs- oder Substitutions-Effekte beeinflußt wird.

Der Verfasser möchte Herrn Geh. Rat Prof. Arthur Hantzsch auch an dieser Stelle seinen Dank für die Erlaubnis zur Benutzung von Apparaten und für gütige Hilfe und Ratschläge bei dieser Arbeit aussprechen. Auch den HHrn. Dr. Willy Schmidt und Dr. Weißberger ist er für ihre Hilfe bei dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet. Die Arbeit selbst wurde unter Verwendung einer Schenkung der „John Simon Guggenheim Memorial Foundation in New York“ ausgeführt; auch diese Hilfe erkennt der Verfasser dankbar an.

266. Arthur Rosenheim und Gert Trewendt: Über Silber-alkali-thiosulfate.

(Eingegangen am 3. August 1928.)

Die stark komplexe Bindung des Silbers in den Silber-alkali-thiosulfaten ist schon lange bekannt und wird in der photographischen Technik verwertet. Neuerdings haben die löslichen Salze dieser Reihen als Heilmittel Verwendung gefunden¹⁾, und daher erscheint es angebracht, einige Irrtümer, die betreffend die Zusammensetzung und Entstehungsweise der Verbindungen in der wissenschaftlichen Literatur enthalten sind, richtig zu stellen.

Die Verbindungen sind zuerst von Lenz²⁾ dargestellt und eingehender untersucht worden, nachdem Herschel³⁾ ihre Bildung beobachtet hatte. Später versuchten A. Rosenheim und S. Steinhäuser⁴⁾, die Natrium-,

1) Dtsch. Reichs-Pat. 422323 vom 7. August 1924 und 462782 vom 13. November 1924. 2) A. 40, 94 [1841]. 3) Edinbourg phil. Journ. 1, 26, 254, 390.

4) Ztschr. anorgan. Chem. 25, 73 [1900].

Kalium- und Ammonium-silber-thiosulfate darzustellen und erhielten nur die ersteren Verbindungsreihen, während Ammonium-thiosulfat mit Silberhalogeniden ebenso wie mit Kupfer(I)-halogeniden nur komplizierte, halogen-haltige Verbindungen bildete. Endlich haben dann J. Meyer und H. Eggeling⁵⁾ noch Silber-thiosulfate des Rubidiums, Caesiums und Lithiums beschrieben.

Nach den bisherigen Angaben war die Zusammensetzung der Silber-thiosulfate der verschiedenen Alkalien erstaunlicherweise nicht analog, und dies gab Veranlassung, zugleich mit Versuchen über die besten technischen Darstellungsmethoden der Verbindungen dieselben nochmals nachzuprüfen.

Bekannt waren bisher zwei Natriumsalze, denen folgende Zusammensetzung zugeschrieben wurde: ein schwer lösliches Salz $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ und ein leicht lösliches Salz $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + 2 \text{H}_2\text{O}$. Von den Kaliumsalzen hatte das schwer lösliche die Formel $\text{K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ und das leicht lösliche $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{H}_2\text{O}$. Die Rubidium- und Caesiumsalze sollten nach Meyer und Eggeling nach der Formel $\text{R}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3] + 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Rb}, \text{Cs}$) zusammengesetzt sein. Das Lithiumsalz entsprach der Formel $\text{Li}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)] + 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Ammoniumsalze darzustellen, war bisher noch nicht gelungen.

Zur Darstellung der Verbindungen wurden im allgemeinen in konzentrierte, wäßrige Lösungen der Alkali-thiosulfate, von denen berechnete Mengen oder ein Überschuß angewandt wurde, entweder feste Silberhalogenverbindungen, wie Silberchlorid, eingetragen, solange Lösung eintrat, oder es wurde Silbernitrat-Lösung zugetropft; entstehende unlösliche Niederschläge wurden abfiltriert, die löslichen Salze mit Alkohol ausgefällt. Die letztere Vorschrift von Lenz war nach Rosenheim und Steinhäuser nicht gut anwendbar, weil die Silbernitrat-Lösung zersetzend auf die Thiosulfat-Lösung einwirken und dabei eine Abscheidung von Schwefelsilber früher eintreten sollte, als die Bildung der komplexen Silber-thiosulfate vor sich ging. Auch diese Beobachtung hat sich bei der erneuten Nachprüfung der Darstellungsmethoden nicht voll bestätigen lassen, da es gelingt, aus wäßrigen Thiosulfat-Lösungen bei Anwendung guter Kühlung und vor allem bei starkem Rühren die Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten.

1. Silber-ammonium-thiosulfate: Trägt man in eine Lösung von 3 g Ammonium-thiosulfat (0.02 Mol) in 35 ccm Wasser unter starker äußerer Eiskühlung und unter sehr schnellem Rühren, am besten mit einem durch Motor angetriebenen Rührer, 3.4 g Silbernitrat, in 20 ccm Wasser gelöst, tropfenweise ein, so scheidet sich ein weißer, licht-empfindlicher Niederschlag ab, der aus mikroskopisch kleinen Würfeln besteht. Die Analyse⁶⁾ des schnell abgesaugten, mit Alkohol und Äther nachgewaschenen und dann unter Ausschluß von Licht an der Luft getrockneten Salzes ergab für dasselbe die Formel $(\text{NH}_4)[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$.

Ber. Ag 45.35, NH_4 7.57, S_2O_3 47.08. Gef. Ag 45.10, NH_4 7.57, S_2O_3 47.23.

⁵⁾ B. 40, 1351 [1907].

⁶⁾ Zur Bestimmung des Thiosulfates wurden gewogene Mengen der unlöslichen Salze in Ammoniak und der löslichen in Wasser gelöst. Das Silber wurde durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Jodkalium-Lösung als Silberjodid ausgefällt und bei den in Ammoniak gelösten Salzen die Base unter Zusatz von Phenol-phthalein mit verd. Schwefelsäure genau abgestumpft. In diesen Lösungen wurde, ohne das ausgefällte Jodsilber zu entfernen, der Thiosulfat-Gehalt direkt durch $n/10$ -Jod-Lösung bestimmt. — Zur Silber-Bestimmung wurden gewogene Mengen der Salze mit Salpetersäure oxydiert

Wurden zu einer Lösung von 5 g Ammonium-thiosulfat (etwas mehr als 0.03 Mol) in 70 ccm Wasser wieder unter schnellem Rühren und äußerer Eiskühlung 3.4 g Silbernitrat, in 34 ccm Wasser gelöst, zugetropft, so entstand eine klare Lösung, die, falls eine geringe Abscheidung von Silbersulfid eingetreten war, schnell abfiltriert wurde. Bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol schied sich alsbald ein aus zugespitzten, miteinander verwachsenen Prismen bestehender, mikroskopisch einheitlicher Niederschlag ab. Diese Verbindung ist zum Unterschied von der ersten lichtbeständig und sehr leicht in Wasser löslich. Die Analyse führt zu der Formel $(\text{NH}_4)_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$.

Ber. Ag 37.56, NH_4 10.45, S_2O_3 52.00. Gef. Ag 37.12, NH_4 10.73, S_2O_3 52.46.

Die Verbindung hat also die ganz analoge Zusammensetzung wie das fast unlösliche, von Rosenheim und Steinhäuser beschriebene Kaliumsalz⁷⁾, das man auch erhält, wenn man eine Lösung dieses Ammoniumsalzes mit einer Lösung eines Kaliumsalzes versetzt. Der Löslichkeits-Unterschied beider Verbindungen ist so beträchtlich, daß man eine Lösung des Ammoniumsalzes zum Nachweis von Kalium verwenden kann.

Wendet man bei der Darstellung des löslichen Silber-ammonium-thiosulfates einen größeren Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ an, so erhält man bei Zusatz von Alkohol ein Gemisch obiger Verbindung mit reinem Ammonium-thiosulfat.

2. Silber-kalium-thiosulfate: Versetzt man eine Lösung von 5.3 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ (mehr als 0.02 Mol) in 125 ccm Wasser unter sehr starkem Rühren und äußerer Eiskühlung mit einer Lösung von 3.4 g AgNO_3 in 34 ccm Wasser, so scheidet sich ein weißes, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes, licht-empfindliches Salz ab. Die Analyse der in Wasser unlöslichen Verbindung, die sich bei schwachem Erwärmen sofort unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt, führte zu der Formel $\text{K}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$.

Ber. Ag 41.65, K 15.11, S_2O_3 43.24. Gef. Ag 41.42, K 15.19, S_2O_3 43.02.

Diese bisher unbekannte Verbindung entspricht hiernach in ihrer Zusammensetzung vollständig dem oben beschriebenen, unlöslichen Silber-ammonium-thiosulfat und dem schon lange bekannten, schwer löslichen Silber-natrium-thiosulfat $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$.

Versetzt man eine Lösung von 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ in 40 ccm Wasser unter starkem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 4.5 g AgNO_3 in 40 ccm Wasser, so scheidet sich in zugespitzten Prismen das schon lange bekannte, schwer lösliche Silber-kalium-thiosulfat $\text{K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ aus. Man kann die Verbindung auch nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 422 323 darstellen, wenn man in die wäßrige Kalium-thiosulfat-Lösung unter Rühren das aus 4.5 g Silbernitrat gefällte und säure-frei gewaschene Silberchlorid einträgt.

Behandelt man 90 g dieser Verbindung mit einer sehr konzentrierten Lösung der gleichen Gewichtsmenge Kalium-thiosulfat, 90 g des Salzes, gelöst in 65 ccm kaltem Wasser, indem man die Suspension längere Zeit bei 0° durchrührt, so erhält man das ebenfalls schon lange bekannte, leicht lösliche

und nach dem Verdünnen in der Lösung direkt der Silber-Gehalt mit Rhodan-Lösung maßanalytisch bestimmt. — Zur Bestimmung der festen Alkalien wurde nach Oxydation mit Salpetersäure Silberchlorid ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelsäure eingedampft; nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure wurden nochmals durch Zusatz von geringen Mengen Ammoniumjodid Spuren von Silber entfernt und dann die Alkalisulfate zur Wägung gebracht.

⁷⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 422 323.

Silber-kalium-thiosulfat der Zusammensetzung $K_3[Ag(S_2O_3)_2] + H_2O$. Dieselbe Verbindung kann man, jedoch mit schlechterer Ausbeute, auch darstellen, wenn man eine wäßrige konz. Kalium-thiosulfat-Lösung mit Silberchlorid in der Kälte nicht vollständig absättigt und sie über Schwefelsäure zur Krystallisation bringt.

3. Silber-natrium-thiosulfate: Das schwer lösliche, schon lange bekannte Silber-natrium-thiosulfat $Na[Ag(S_2O_3)]$ erhält man leicht in der entsprechenden Weise wie das oben beschriebene Ammonium- und Kaliumsalz durch Eintropfen von Silbernitrat in eine Natrium-thiosulfat-Lösung unter starkem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Absättigen einer Natrium-thiosulfat-Lösung mit Silberchlorid. Das Salz krystallisiert in glänzenden, quadratischen Blättchen.

Löst man diese Verbindung in überschüssiger konz. Natrium-thiosulfat-Lösung und versetzt die erhaltene Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol, oder arbeitet man ganz entsprechend wie bei der Darstellung des löslichen Silber-ammonium-thiosulfates, indem man zu 6.5 g $Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$ in 15 ccm Wasser unter schnellem Rühren und äußerer Eiskühlung 3.0 g $AgNO_3$ in 34 ccm Wasser einfließen läßt und fällt dann die durch Filtration geklärte Lösung mit dem gleichen Volum Alkohol, so erhält man in schönen, zugespitzten Prismen das leicht lösliche Silber-natrium-thiosulfat.

Dieser Verbindung wurde bisher die Formel $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] + 2 H_2O$ zugeschrieben. Die erneute Untersuchung zeigte jedoch, daß diese Formel nicht richtig ist, und daß der Verbindung, den anderen Silber-alkali-thiosulfaten entsprechend, die Zusammensetzung $Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4] + 3 H_2O$ zukommt.

Ber. Na 12.23, Ag 34.30, S_2O_3 47.62. Gef. Na 12.76, Ag 34.74, S_2O_3 47.47.

Die Analysen von A. Rosenheim und S. Steinhäuser⁸⁾, die zu der früheren Formel führten, stimmen, bis auf den Natrium-Gehalt, besser auf diese Formel als auf die frühere⁹⁾, und es ist nach unseren Erfahrungen anzunehmen, daß der zu hoch gefundene Natrium-Gehalt auf eine Beimengung von Silber in dem gewogenen Natriumsulfat zurückzuführen ist. Bestätigt wird die neue Formulierung auch dadurch, daß wäßrige Lösungen dieses leicht löslichen Natriumsalzes bei Zusatz geringer Mengen eines Kaliumsalzes ebenso wie das oben beschriebene Ammoniumsalz direkt eine Fällung des Kaliumsalzes $K_5[Ag_3(S_2O_3)_4]$ ergeben.

Versuche, ein dem leicht löslichen Kaliumsalz $K_3[Ag(S_2O_3)_2] + H_2O$ entsprechendes Natriumsalz zu isolieren, verliefen ergebnislos. Aus Lösungen, die mehr Natrium-thiosulfat enthielten als die obige Verbindung, fielen bei Zusatz von Alkohol Gemische von Natrium-thiosulfat und des beschriebenen Salzes aus.

Nach diesen Versuchen ergibt sich die Einheitlichkeit in der Zusammensetzung der Silber-alkali-thiosulfate, die nach den bisherigen Ergebnissen zu vermessen war. Es sind isoliert:

⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **25**, 74 [1900].

⁹⁾ $Na_4[Ag_3(S_2O_3)_3] + 2 H_2O$. Ber. Na 13.53, Ag 31.76, S_2O_3 49.41.

$Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4] + 3 H_2O$. Ber. Na 12.23, Ag 34.30, S_2O_3 47.62.

Rosenheim und Steinhäuser: Gef. Na 13.83, 13.71, Ag 33.46, 33.10, S_2O_3 47.56, 47.75.

Ammoniumsalsze:	Kaliumsalsze:	Natriumsalsze:
$\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$
$(\text{NH}_4)_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$	$\text{K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$	$\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] + 3 \text{H}_2\text{O}$
	$\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{H}_2\text{O}$	

Etwas abweichend ist vorläufig noch die Zusammensetzung der von Meyer und Eggeling beschriebenen Rubidium- und Caesiumsalze, die oben erwähnt sind. Jedoch darf man annehmen, daß auch diese Verbindungen bei erneuter Reindarstellung den Kaliumsalzen entsprechen werden, und daß die beschriebenen Verbindungen vielleicht Gemische mehrerer Verbindungsstufen darstellen. Wir erhielten bei Umsetzung einer Lösung des Natriumsalzes $\text{Na}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] + 3 \text{H}_2\text{O}$ mit einer wäßrigen Lösung von käuflichem Rubidiumsulfat, das, wie alle käuflichen Rubidiumsalsze, noch wesentliche Mengen Kaliumsulfat enthält, eine schön krystallisierte Verbindung, die in ihrem äußeren und mikroskopischen Bilde vollständig dem Kaliumsals $\text{K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ gleicht.

Die Analyse der Verbindung zeigte, daß sie ein isomorphes Gemisch ist von

$$\left\{ \begin{array}{l} 22.2\% \text{ K}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \\ 77.8\% \text{ Rb}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4] \end{array} \right\}$$

Ber. K + Rb 33.2, Ag 28.04, S_2O_3 38.76. Gef. K + Rb 32.69, Ag 28.12, S_2O_3 39.19.

Dieser Befund stützt sicherlich die Annahme, daß die Rubidiumsalsze den Kaliumsalszen in ihrer Zusammensetzung entsprechen. Zur Darstellung der ganz reinen Rubidiumverbindung fehlte uns vorläufig das reine Ausgangsmaterial an Rubidiumsalszen.

Das von Meyer und Eggeling beschriebene Lithiumsals $\text{Li}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)] + 0.5 \text{H}_2\text{O}$ entspricht in seiner Zusammensetzung den anderen unlöslichen Silber-alkali-thiosulfaten.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß in der Komplexreihe $\text{R}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ das komplexe Silber, wie in zahlreichen anderen Fällen, koordinativ zweizählig auftritt, in der Verbindung $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{H}_2\text{O}$ vierzählig ist, und daß man in der Verbindungsreihe $\text{R}_5[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ ein mehrkerniges Anion anzunehmen hat.

Wissenschaftl.-chem. Laborat., Berlin N.

**267. Karl Freudenberg, Walter Dürr und
Heinrich von Hochstetter: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker,
XIII. ¹⁾: Die Hydrolyse einiger Disaccharide,
Glucoside und Aceton-Zucker.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. Juli 1928.)

Die mit A. Noë und E. Knopf beschriebene Synthese eines Disaccharides aus Glucose und Galaktose²⁾ nahm ihren Weg über ein Zwischenprodukt, eine Glucosido-diaceton-galaktose, aus der die Aceton-Gruppen mit Säure abgespalten werden mußten. Der Versuch gelang, weil sich die Ablösung

¹⁾ XII. Mitteil.: B. 60, 1633 [1927].

²⁾ B. 60, 238 [1927].