

Ueber  
**die Calciumoxysulfide**  
und über die  
**Constitution der Polysulfide und Polyoxyde  
der Alkali- und Alkali-Erd-Metalle.**

Von  
**A. Geuther.**

**I. Ueber die Calciumoxysulfide.**

Zu den merkwürdigsten Oxysulfiden gehören die Calciumoxysulfide, weil sie nicht wie die übrigen Verbindungen dieser Art, also wie das Kohlenoxysulfid:  $\text{COS}$ , das Uranoxysulfid:  $\text{Ur}^2\text{O}^2\text{S}$ , das Manganoxysulfid:  $\text{Mn}^2\text{OS}$ , die Vanadinoxysulfide:  $\text{V}^2\text{O}^2\text{S}^2$  und  $\text{V}^2\text{O}^2\text{S}^3$  einem Verbindungstypus dieser Elemente angehören, der noch eine mehr oder weniger grosse Anzahl anderer Repräsentanten hat, sondern weil sie in Bezug auf ihre Zusammensetzung einzig in ihrer Art dastehen, nämlich krystallwasserhaltige Verbindungen eines Poly-Sulfides mit einem Mon-Oxyd sind. Diese, ihre so eigenthümliche Zusammensetzung sowohl, als der Gedanke es möchte durch ein genaueres Studium derselben möglich sein Anhaltspunkte zu finden, welche einen bestimmten Schluss auf die Valenzgrösse des Calciums ermöglichten, waren es, die mich zum Studium derselben veranlassten.

Ich habe zunächst Hrn. Dr. Böttger, bei Gelegenheit seiner Untersuchung „über die Polysulfide des Natriums“, und sodann Hrn. Hercher veranlasst Calciumoxysulfid wiederholt darzustellen und zu analysiren. Schliesslich habe ich selbst noch einige endgültige Versuche damit vorgenommen.

Bis jetzt kennt man zwei Calciumoxysulfide, welche sich bei ganz ähnlichem äusseren Ansehen, — sie stellen orangefarbene

prismatische Krystalle dar — und bei nahezu gleichem Gehalt an Calcium und Wasser, wesentlich dadurch unterscheiden, dass der Schwefelgehalt der einen etwa 22 Proc., der Schwefelgehalt der anderen aber nur etwa 17 Proc. beträgt. Die schwefelreicheren werden gewöhnlich als Herschell's Krystalle, die schwefelärmeren als Buchner's Krystalle bezeichnet.

Beide Arten von Krystallen sind zuletzt und am eingehendsten von Schöne<sup>1)</sup> untersucht worden. Derselbe stellte für die erstere Art die Formel:  $3\text{CaO}.\text{CaS}^4 + 12\text{OH}^2$  und für die zweite Art die Formel:  $4\text{CaO}.\text{CaS}^4 + 18\text{OH}^2$  auf. H. Rose hatte der letzteren Art die Formel:  $5\text{CaO}.\text{CaS}^5 + 20\text{OH}^2$  beigelegt. Schöne that dies auf Grund einestheils seiner Analysen, vorzüglich auf Grund der Thatsache, dass der aus den von ihm zur Untersuchung verwandten Krystallen bei der Einwirkung durch Säuren als Schwefelwasserstoff sich entwickelnde Schwefel (Sh) zu dem, welcher sich als solcher abscheidet (S), dem Gewicht nach sich verhält wie 1 : 2,87 resp. wie 1 : 2,80, d. i. nahezu wie 1 : 3, und auf Grund der Voraussetzung, dass das Calcium, von welchem bis jetzt kein einziges Polysulfid im festen Zustande erhalten werden konnte, sich dem Baryum und Strontium analog zeigen und wie diese Metalle das aus wässriger Lösung einzig und allein krystallisirende Polysulfid, nämlich das Tetrasulfid, bilden würde<sup>2)</sup>.

Schöne benutzte zur Darstellung der ersteren Krystalle die von Herschell angegebene Methode, wonach man 3 Th. gebrannten Kalk mit 1 Th. Schwefel und 20 Th. Wasser eine Stunde lang bei Luftabschluss kochen und das heisse Filtrat auf eingelegtem Kalkhydrat bei Luftabschluss erkalten lassen soll. Es war ihm nicht gelungen auf andere Weise die Krystalle zu erhalten, obwohl er nach dieser Methode die Verbindung „nur höchst schwierig und in sehr geringer Menge rein“ erhielt. An Stelle des einzulegenden gewöhnlichen Kalkhydrats nahm er aus gebranntem Marmor dargestelltes. Die auf dem festen Bodensatz freistehend sich bildenden Krystallnadeln wurden, nachdem die Flüssigkeit abgossen war, „sehr sorgfältig gesammelt, mit kaltem Wasser etwas abgespült und schnell im Vacuum über

1) Poggend. Annal. Bd. 117 p. 77.

2) Poggend. Annal. Bd. 112 p. 193 u. 215 und Bd. 117 p. 58. Das Baryum nur bildet noch eine aus wässriger Lösung krystallisirende andere Polysulfidverbindung:  $\text{Ba}^4\text{S}^7 + 25\text{OH}^2$  (richtiger wohl  $24\text{OH}^2$ ), welche aber als eine krystallwasserhaltige Verbindung von Monosulfid mit Tetrasulfid  $= 3\text{BaS} + \text{BaS}^4$  betrachtet werden kann.

Schwefelsäure getrocknet.“ Die Mutterlauge liefert, wenn sie mit Kalkhydrat von Neuem gekocht, und im verschlossenen Gefäss stehen gelassen wird, abermals Krystalle. Schöne meint nun, dass es nicht gelingt die Krystalle zu erhalten, wenn man, wie Herschell behauptet, an Stelle des eingelogten Kalkhydrates einen anderen beliebigen pulverförmigen Körper anwende, eine Meinung, die irrig ist, weil die Krystalle sich auch reichlich in der klaren filtrirten Lösung, ohne überschüssiges Kalkhydrat oder einen andern pulverförmigen Körper bilden.

Zur Darstellung der zweiten Art von Krystallen benutzte Schöne im Wesentlichen die Methode von H. Rose, wonach man durch eine grosse Menge Kalkmilch mehrere Tage einen starken Strom von Schwefelwasserstoff leitet, filtrirt, und die Flüssigkeit nicht ganz fest abgeschlossen von der Luft noch länger als ein halbes Jahr hinstellt und darauf die nun gelb gewordene Lösung bis auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens abdampft, wobei sich viel Schwefelwasserstoff entwickelt und Kalkhydrat abscheidet. Man filtrirt sie dann und lässt sie einige Wochen in einem kühlen Raum stehen. Dann „schoss eine grosse Menge orangegelber prismatischer Krystalle an, besonders auf dem Kalkhydrat, letztere leider so, dass nur ein kleiner Theil ohne Verunreinigung zu gewinnen war.“

### 1. Untersuchung von Herschell's Krystallen.

Ihre Darstellung gelingt ohne Schwierigkeit auf folgende Weise:

50 Gramm Schwefelblumen werden mit 100 Gramm Kalkhydrat und 2 Kilo Wasser in einem eisernen Topf, welcher mit einer leeren, seine Oeffnung gut verschliessenden Porzellanschale bedeckt ist, sechs Stunden lang<sup>1)</sup> gekocht, dann rasch bis zu ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft, heiss in eine verschliessbare Kochflasche, welche so gross sein muss, dass sie die Flüssigkeit bis zum Hals erfüllt, filtrirt wird, und darin gut verkorkt<sup>2)</sup> 8—14 Tage an einem kühlen Ort oder bei Winterkälte stehen gelassen wird. In dem Maasse, wie die Krystalle sich abscheiden, wird die braungelbe Farbe der Flüssigkeit etwas heller. Die Mutterlauge wird nun zum grössten Theil abgegossen, die losgemachten Krystalle mit ihr herausgespült und, ohne dass

<sup>1)</sup> Bei einer kürzeren Dauer des Kochens erhält man weniger Krystalle, die Flüssigkeit sieht auch dann immer etwas dunkler aus.

<sup>2)</sup> Sonst mischt sich ihnen durch Oxydation der Lösung entstehender Schwefel bei.

sie mit Wasser abgespült werden, wie es Schöne that, weil sie sich dadurch zersetzen, auf Fliesspapier gebracht und durch vorsichtiges, rasches, oft wiederholtes Pressen damit völlig von der Mutterlauge befreit.

Die so erhaltenen Krystalle sind entweder orangefarbene Prismen mit violettrothem Flächenschein, also dichroitisch, oder haben eine mehr ins Strohgelbe sich ziehende Farbe. Sie sind sehr zerbrechlich und werden beim Abpressen desshalb zertrümmert. Im gutverschlossenen Gefäss halten sie sich längere Zeit unverändert, bei Sommertemperatur über Schwefelsäure gebracht fangen sie an zu verwittern. Mit reinem Wasser übergossen bilden sie sofort unter Zersetzung eine gelbe alkalische Lösung, indem sie weiss werden. Mit Wasser so lange wiederholt ausgekocht, als dasselbe noch gelb gefärbt wird, wozu grössere Mengen davon nöthig sind, hinterlassen sie weisses alkalisch reagirendes Calciumhydroxyd, das sich in Salzsäure unter nur sehr geringer Entbindung von Schwefelwasserstoff und sehr geringer Abscheidung von Schwefel ohne sichtbare Gasentwicklung auflöst. Diese Lösung gibt mit Baryumchlorid keinen Niederschlag, enthält also keine Schwefelsäure. Wird die mit Wasser erhaltene gelbe Lösung der Krystalle mit soviel Zinkacetat vermischt, dass kein Niederschlag mehr entsteht und die vom ausgeschiedenen Schwefelzink und Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und gekocht, so erhält man keine oder nur eine äusserst geringe Schwefelabscheidung (nur ein Opalisiren); also enthalten die Krystalle kein unterschwefligsaures Salz. In verdünnter Salzsäure lösen sich die Krystalle unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und gleichzeitiger Abscheidung von braungelbem weichem Schwefel. Mit conc. Salzsäure übergossen liefern sie ohne bedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast farbloses Wasserstoffsulfid. Beim Erhitzen auf 100° geben sie Wasser und Schwefelwasserstoff ab. Im Röhrchen erhitzt geschieht zunächst dasselbe, beim stärkeren Erhitzen werden sie unter Schwefelsublimation weiss, der im Wasser fast unlösliche Rückstand reagirt alkalisch, löst sich in Salzsäure unter geringer Schwefelabscheidung (Opalisiren der Flüssigkeit) und lässt nur wenig Schwefelsäure nachweisen.

Schöne wandte zu seinen Analysen nur auf eingelegtes Kalkhydrat aufgewachsene Krystalle an, welche sich bildeten, als er das durch Kochen von Kalkhydrat erhaltene möglichst heisse Filtrat „auf Kalkhydrat stehen liess.“ „Die auf dem Bodensatz freiste-

henden Krystallnadeln wurden, nachdem die Flüssigkeit abgegossen war, sehr sorgfältig gesammelt, mit kaltem Wasser etwas abgospült und schnell im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.“ Es gelang ihm, „als er immer so grosse Mengen (12 bis 16 Pfd. Wasser auf die entsprechenden Antheile Kalk und Schwefel) anwandte, bei jeder Operation wenigstens so viel vollkommen reine Substanz zu erhalten, als zu einer Analyse nothwendig war.“ Zu einer Analyse verbrauchte er höchstens 0,9 Gramm.

Er fand im Mittel von 3 Analysen:

29,2 Proc. Calcium und 22,4 Proc. Schwefel und das Verhältniss des als Schwefelwasserstoff entwickelten Schwefels (Sh) zu dem, welcher als solcher abgeschieden wurde (S), wie 1 : 2,87.

Schöne gibt nirgends an, dass er beim Stehen einer wie oben gewonnenen Calciumpolysulfidlösung ausser der Ausscheidung von Krystallen auch die Ausscheidung von Schwefel, bedingt durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, wahrgenommen habe, wie es stets an der Oberfläche der Flüssigkeit auch selbst dann mehr oder weniger der Fall ist, wenn man das Gefäss mit der filtrirten Lösung fast ganz erfüllt und fest verschlossen hat. Wie dieses Sammeln der auf dem festen Bodensatz aufgewachsenen Krystalle geschah, ohne dass Kalkhydrattheilchen sich ihnen beimischen, hat Schöne nicht näher angegeben, ebensowenig wie die Entfernung der Krystalle aus dem, jedenfalls verschliessbaren, also enghalsigen Gefäss geschah. Sodann wurden sie mit Wasser abgospült, obwohl Schöne selbst sagt, es sei „falsch“, wenn Herschell angebe, dass sich diese Verbindung in Wasser löse, „Wasser zersetzt die Krystalle, indem es das Tetrasulfid auszieht und farbloses Kalkhydrat zurücklässt.“ Schöne kann also, so wie er verfuhr, nie die ganz reine Verbindung zur Analyse angewandt haben.

Die folgenden Analysen sind mit ganz frisch dargestellter Substanz unternommen worden, bei welcher soviel wie möglich etwa an der Oberfläche der Flüssigkeit mit ausgeschiedener Schwefel durch Waschen und Schlämmen mit der Mutterlauge von den Krystallen getrennt wurde, ehe sie, ohne erst mit Wasser abgospült zu werden, zwischen Fliesspapier gepresst wurden. In manchen Fällen war etwas, in anderen fast gar kein Schwefel mit-entstanden.

Hr. Dr. Böttger erhielt bei 4 Analysen folgende Resultate:

	I	II	III	IV	im Mittel:
Schwefel <sup>1)</sup> : . . . . .	—	—	—	23,5	23,5
Calcium: . . . . .	23,4	27,9	24,4	24,4	25,0
Verlust bei 100° im Kugel- rohr und Wasserstoffstrom }:	35,2	—	34,3	34,7	34,7

Das Mischungsgewichtsverhältniss von Schwefel und Calcium <sup>2)</sup> ist 1 : 0,85.

Hr. Hercher erhielt, als er in einer ungewogenen Menge frisch bereiteter Substanz den Schwefel und das Calcium bestimmte auf 0,2068 Gramm Schwefel : 0,2223 Gramm Calcium, was einem Mischungsgewichtsverhältniss von 1 : 0,86 entspricht.

0,2886 Gramm frisch dargestellte und möglichst trocken gepresste Substanz gaben mit Chlorwasser völlig oxydirt: 0,4765 Gramm Baryumsulfat, entspr. 0,06544 Gramm = 22,7 Proc. Schwefel, und nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Baryumchlorids durch Schwefelsäure 0,0973 Gramm Calciumoxyd, entspr. 0,06950 Gramm = 24,1 Proc. Calcium.

Das relative Mischungsverhältniss von Schwefel zu Calcium ist auch hier wie 1 : 0,85.

Zur Bestimmung des durch Säuren sich ausscheidenden und des dabei als Schwefelwasserstoff sich entwickelnden Schwefels verfuhr Schöne so, dass er die Krystalle in einem Kolben mit Salzsäure zersetzte, den Schwefelwasserstoff in einem durch Kalilauge gewaschenen Wasserstoffstrom in vorgelegte Lösung von essigsau-rem Bleioxyd führte und die letzten Theile desselben durch Erhitzen bis nahe zum Kochpunkt übertrieb.“ Es wurde das Schwefelblei als solches und nach dem Filtriren der ausgeschiedene Schwefel gewogen.

Schöne erhielt auf diese Weise aus 0,7315 Gramm Substanz 0,0412 Gramm = 5,63 Proc. als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefel und 0,118 Gramm = 16,13 Proc. zurück gebliebenen Schwefel, im Ganzen 0,1592 = 21,76 Proc.

Diese Mengen verhalten sich, wie 1 : 2,87 oder richtiger wie 1 : 2,864. Schöne setzt dieses Verhältniss = 1 : 3, er glaubt sich dazu durch Folgendes berechtigt: „Berücksichtigt man,“ sagt er, „was entschieden der Fall ist, dass mit dem gewöhnlichen Schwefelwasserstoff etwas Wasserstoffpolysulfid mit übergerissen wird, so ist es erklärlich, dass von dem freien Schwefel ein etwas

<sup>1)</sup> Zur Schwefelbestimmung wurden die Krystalle mit Chlorwasser oxydirt.

<sup>2)</sup> Ca = 40.

zu geringes Gewicht gefunden ist, während das Gewicht des Schwefelbleis dadurch erhöht ist. Da dieser beim Schwefelblei befindliche Schwefel nicht als solcher, sondern als Schwefelblei in Rechnung gestellt ist, so folgt, dass überhaupt ein Verlust an Schwefel hier statthat, wie denn auch in der That weniger gefunden ist, als in Analyse I <sup>1)</sup> und als die theoretische Berechnung erfordert.“ Schöne hatte in Analyse I gefunden: 23,06 Proc. Schwefel und 28,84 Proc. Calcium und in der letzten Analyse 21,76 Proc. Schwefel und 29,35 Proc. Calcium. Die Differenz zwischen den beiden Analysen betrifft also wie man sieht nicht den Schwefel allein, sondern auch das Calcium, sie ist für den Schwefel 1,3 Proc. und für das Calcium 0,5 Proc. Zudem wandte Schöne, wie wir oben sahen, zu jeder Analyse neu dargestellte Substanz an, die nicht immer gleich rein zu sein brauchte, und beachtete er nicht die Möglichkeit, dass etwas durch Oxydation der Lösung ausgeschiedener Schwefel den Krystallen, wie es wohl häufig der Fall ist, beigemischt sein konnte, der natürlich das Gewicht des bei der Zersetzung mit Säure sich ausscheidenden Schwefels vermehren musste.

Es kam also vor allen Dingen darauf an, das Verhältniss des sich als Schwefelwasserstoff entwickelnden Schwefels (Sh) zu dem, welcher als solcher bei der Zersetzung der reinen Krystalle durch Säuren ausgeschieden wird (S), zu bestimmen. Zu dem Ende veranlasste ich Hrn. Hercher auf folgende Weise zu verfahren: Die frisch dargestellten Krystalle wurden, nachdem sie trocken gepresst waren, in ein verschliessbares Rohr gebracht und darin mit etwas Wasser übergossen, sodann wurde ein enges langes Proberöhrchen mit so viel Salzsäure (conc. Salzsäure mit etwas Wasser überschichtet), als zur Umsetzung der Krystalle bequem ausreichen musste, zu Zweidrittheil angefüllt und mit der Vorsicht in das Rohr geschoben, dass von seinem Inhalt nichts mit dem Wasser über den Krystallen zusammen kam. Endlich wurde das Rohr, welches Krystalle und Säure aufgenommen hatte, zugeschmolzen. Nun wurde durch Neigen des Rohrs die Säure aus dem Proberöhrchen ausfliessen gelassen, die Krystalle lösten sich in ihr unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel resp. Bildung von Wasserstoffsupersulfid. Das Rohr wurde 4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, nach welcher

---

<sup>1)</sup> Hier wurde die Gesamtschwefelmenge durch Oxydation mit Chlorwasser bestimmt.

Zeit der Schwefel sich zu einzelnen gelben Kügelchen vereinigt hatte und ganz fest geworden war; das mit entstandene Wasserstoffsübersulfid hatte sich also vollständig in Schwefelwasserstoff und Schwefel verwandelt. Nach dem Erkalten des Rohrs wurde die Spitze desselben in der Flamme geöffnet, wobei Druck im Innern vorhanden war; das ausströmende Gas brannte mit blauer Flamme und es trat ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Die wässrige Lösung wurde vom ausgeschiedenen Schwefel auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filter getrennt und letzterer nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° gewogen. Im Filtrat wurde das Calcium bestimmt. Schwefelsäure enthielt es nicht.

0,6419 Gramm Krystalle gaben 0,1032 Gramm = 16,1 Proc. ausgeschiedenen Schwefel und 0,2459 Gramm Calciumoxyd, entspr. 0,1774 Gramm = 27,6 Proc. Calcium.

Die Gesamtmenge von Schwefel wurde in den zur Analyse verwandten Krystallen nicht bestimmt.

Absolut genommen stimmt diese gefundene Menge von ausgeschiedenem Schwefel 16,1 Proc. mit der von Schöne gefundenen Menge 16,13 Proc. überein, aber nicht in ihrem Verhältniss zur gefundenen Calciummenge. Schöne fand auf 16,13 Proc. ausgeschiedenen Schwefel 29,35 Proc. Calcium d. i. 5 Mgte des Ersteren auf 7,3 Mgte des Letzteren, die obige Analyse ergibt aber das Verhältniss: 5 Mgte ausgeschiedener Schwefel auf 6,9 Mgte Calcium; ferner: vergleicht man die gefundene Menge ausgeschiedenen Schwefel, 16,1 Proc., mit der Gesamtmenge von Schwefel, welche früher Böttger und Hercher in auf dieselbe Weise dargestellten Krystallen gefunden haben, nämlich: 23,1 Proc., so erhält man das Verhältniss vom als Schwefelwasserstoff entwickelten Schwefel zum ausgeschiedenen Schwefel  $(23,1 - 16,1) = 7 : 16,1$  oder wie 1 : 2,3, während Schöne = 1 : 2,86 fand.

Diese grosse Differenz veranlasste mich von neuem gleichzeitig zwei neue Darstellungen der Krystalle vorzunehmen und sie nach der vorhergehenden Methode zu analysiren. Nur wurden jetzt die Röhren vor dem Einbringen der Krystalle, des Wassers und der Salzsäure mit trockenem Kohlensäuregas vollständig gefüllt, da die beim vorigen Versuch im Rohr befindliche atmosph. Luft durch ihren Sauerstoff einen Theil des gebildeten Schwefelwasserstoffs unter Schwefelabscheidung zersetzt, und also eine Vermehrung des ausgeschiedenen Schwefels bewirkt haben konnte. Nach dieser Methode konnten

Fehlerquellen, wie sie Schöne bei Anwendung seiner Methode vermuthet, nicht vorhanden sein.

I. a. 0,3817 Gramm reiner und völlig abgepresster orangefarbener Krystalle schieden mit Salzsäure im Rohr ab: 0,0559 Gramm = 14,6 Proc. Schwefel und gaben 0,1469 Gramm Calciumoxyd, entspr. 0,10492 Gramm = 27,5 Proc. Calcium.

b. 0,3887 Gramm derselben Krystalle hinterliessen nach der Behandlung mit Chlorwasser im verschlossenen Kolben und nachherigem Zusatz von Salzsäure nach dem Erwärmen: 0,0005 Gramm Schwefel, während aus der Lösung 0,5947 Gramm Baryumsulfat, entspr. 0,08168 Gramm Schwefel, gefällt wurden. Die Gesamtmenge von Schwefel betrug also: 0,08218 Gramm = 21,1 Proc.

Das Verhältniss des als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefels zum ausgeschiedenen Schwefel ist also hier  $(21,1 - 14,6) = 6,5 : 14,6 = 1 : 2,25$ . Das relative Mischungsgewichtsverhältniss von Schwefel und Calcium ist also =  $1 : 1,04$ , ist also nahezu gleich.

II. a. 0,3424 Gramm reiner und völlig abgepresster, mehr strohfarbener Krystalle von der anderen Darstellung schieden mit Salzsäure im Rohr ab: 0,0500 Gramm Schwefel = 14,6 Proc. und gaben 0,1337 Gramm Calciumoxyd, entspr. 0,0955 Gramm = 27,8 Proc. Calcium.

b. 0,214 Gramm derselben Krystalle hinterliessen nach der gleichen Behandlung mit Chlorwasser: 0,001 Gramm Schwefel, während aus der Lösung 0,3242 Gramm Baryumsulfat, entspr. 0,04452 Gramm Schwefel gefällt wurden. Die Gesamtmenge von Schwefel betrug also: 0,04552 Gramm = 21,3 Proc.

Das Verhältniss des als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefels zum ausgeschiedenen Schwefel ist also hier  $(21,3 - 14,6) = 6,7 : 14,6 = 1 : 2,18$ . Das relative Mischungsgewichtsverhältniss vom Schwefel und Calcium ist wieder  $1 : 1,04$ , also nahezu gleich.

Bedenkt man nun, dass nach Art der Darstellung von Herschell's Krystallen eine kleine Verunreinigung von durch Oxydation aus der Flüssigkeit abgeschiedenem Schwefel kaum zu vermeiden ist, wenn man die Krystalle nicht im hermetisch verschlossenen Gefäss sich bilden lassen will, dieser Schwefel aber natürlich die Menge des abgeschiedenen Schwefels vergrössert, und das relative Verhältniss des als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefels zum abgeschiedenen Schwefel zu Gunsten des Letzteren erhöht, so wird man aus den gefundenen Verhältnissen von

Sh : S = 1 : 2,25 und = 1 : 2,18 das wahre Verhältniss = 1 : 2 ableiten müssen. Mit anderen Worten: die Krystalle sind nicht eine Verbindung von Calciumtetrasulfid mit Calciumoxyd, sondern eine Verbindung von Calciumtrisulfid mit Calciumoxyd.

Schöne hat leider unterlassen den Wassergehalt der Herschell'schen Krystalle zu bestimmen, wahrscheinlich würde ihn derselbe von der Unrichtigkeit seiner für diese Verbindung aufgestellten Formel überzeugt haben.

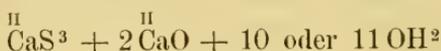
Bei dieser Wasserbestimmung wurden die Krystalle nach Art der Elementaranalyse mit Bleichromat gemischt, erhitzt und das Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

I. 0,4970 Gramm frisch bereiteter trocken gepresster Krystalle lieferten 0,2255 Gramm = 45,5 Proc. Wasser.

II. 0,3906 Gramm im mit Glasstöpsel verschlossnen Glas längere Zeit aufbewahrt lieferten 0,1748 Gramm = 44,8 Proc. Wasser.

Diese Resultate stimmen mit der Formel:  $3\text{CaO} \cdot \text{CaS}^4 + 12\text{OH}^2$ , welche Schöne für die Krystalle aufgestellt hat, und welche 29,35 Proc. Ca; 23,19 Proc. S; 8,33 Proc. O und 39,13 Proc.  $\text{OH}^2$  erfordert, durchaus nicht überein.

Aus den Wasserbestimmungen, aus den im Rohr ausgeführten Calciumbestimmungen, sowie aus den mit derselben Substanz ausgeführten Gesamtschwefelbestimmungen, sowie endlich aus den bei der Zersetzung im verschlossnen Rohr erhaltenen abgeschiedenen Schwefelmengen leitet sich vielmehr für Herschell's Krystalle die Formel:



ab, welche verlangt:

	ber.	gef.					ber.
		I		II			
S <sup>3</sup>	= 22,4	21,1	—	21,3	—	S <sup>3</sup>	= 21,6
Ca <sup>3</sup>	= 28,0	27,5	—	27,8	—	Ca <sup>3</sup>	= 26,9
O <sup>2</sup>	= 7,5	—	—	—	—	O <sup>2</sup>	= 7,1
10 OH <sup>2</sup>	= 42,1	—	45,5	—	44,8;	11 OH <sup>2</sup>	= 44,4
	100,0						100,0

	ber.	gef.			ber.
		I	II		
1 Sh	= 7,2	6,5	6,7	4 Sh	= 6,8
2 S	= 14,4	14,6	14,6	8 S	= 13,7
3 S	= 21,6	21,1	21,3	12 S	= 20,5.



Ob dem so ist, muss dahin gestellt bleiben, obwohl die Existenz einer von Herschell's Krystallen wirklich in der Zusammensetzung verschiedenen, im Aeussern wie im Verhalten aber damit sehr übereinstimmenden Verbindung, nämlich Buchner's Krystalle, die Annahme, dass sich Calciumtrisulfid mit Calciumoxyd in mehr als einem Verhältniss vereinigen könne, sehr wahrscheinlich macht.

## 2. Buchner's Krystalle.

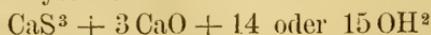
Diese Krystalle habe ich keiner neuen analytischen Untersuchung unterworfen. Dass sie eine den Herschell'schen Krystallen analoge Zusammensetzung haben, hat Niemand, der sie bis jetzt untersucht hat, bestritten. Schöne hat sie vielfach und am genauesten untersucht. Er hat sie theils nach der oben angeführten Rose'schen Methode, theils aber auch so dargestellt, dass er 2 Th. reines durch Glühen von Calciumcarbonat in Kohlensäure und Schwefelkohlenstoffgas erhaltenes Calciummonosulfid, mit 1 Th. Schwefel und 20 Th. Wasser eine halbe Stunde kochte und die ganze Masse unfiltrirt in einem verschlossenen Kolben drei Tage stehen liess. Die auf dem Bodensatz (hauptsächlich wohl durch Umsetzung des Calciumsulfids mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung entstandenes Kalkhydrat) aufgewachsenen Krystallnadeln wurden gewaschen, getrocknet und analysirt.

a. Die nach der Rose'schen Methode dargestellten Krystalle ergaben ihm als Mittel von 4 Analysen: 16,99 Proc. Schwefel und 28,47 Proc. Calcium und als Mittel von 2 Analysen: 45,25 Proc. Wasser. Das Verhältniss das sich als Schwefelwasserstoff entwickelnden Schwefels zum abgeschiedenen fand er = 1 : 2,80.

b. Die nach der anderen Methode dargestellten Krystalle ergaben ihm bei einer Analyse: 16,57 Proc. Schwefel und im Mittel von 2 Analysen: 28,98 Proc. Calcium und 44,02 Proc. Wasser.

Schöne stellt für sie die Formel:  $4 \text{CaO} \cdot \text{CaS}^4 + 18 \text{OH}^2$  auf, welche verlangt: 17,9 Proc. Schwefel: 27,9 Proc. Calcium und 45,3 Proc. Wasser.

Nimmt man in diesen Krystallen dieselbe Calciumpolysulfid-Verbindung wie in Herschell's Krystallen an, was doch wohl nothwendig erscheint, also das Calciumtrisulfid, so lässt sich für Buchner's Krystalle die Formel:



aufstellen, wie Folgendes zeigt.

	ber.	Schöne fand im Mittel		ber.	
		a.	b.		
S <sup>3</sup>	= 17,3	16,99	16,57	S <sup>3</sup>	= 16,7
Ca <sup>4</sup>	= 28,8	28,47	28,98	Ca <sup>4</sup>	= 27,9
O <sup>3</sup>	= 8,6	—	—	O <sup>3</sup>	= 8,4
14 OH <sup>2</sup>	= 45,3	45,27	44,02	15 OH <sup>2</sup>	= 47,0
	<u>100,0</u>				<u>100,0</u>

Jede dieser Formeln stimmt ebensogut, ja noch besser mit den von Schöne gefundenen Gesamtmengen von Schwefel, Calcium und Wasser überein, als die von ihm aufgestellte.

Wir hätten so also folgende Reihe schwerlöslicher Verbindungen des Calciumtrisulfides mit Calciumoxyd:

CaS<sup>3</sup>, 2 CaO + 10 oder 11 OH<sup>2</sup> (Herschell's Krystalle).

CaS<sup>3</sup>, 3 CaO + 14 oder 15 OH<sup>2</sup> (Buchner's Krystalle).

Es ist hier wohl der Ort noch einmal ausführlicher und im Zusammenhange auf die Begründung Schöne's, dass die Calciumoxysulfide Calciumtetrasulfid enthalten, zurückzukommen.

1. Dass die Krystalle, welche Schöne zur Analyse verwandte, in Folge davon, dass er sie nie in einer filtrirten Lösung bilden, sondern stets auf einem Bodensatz von Kalkhydrat aufgewachsen liess, Kalkhydrat und durch allmähliche Oxydation der Lösung sich ausscheidenden Schwefel, von dem er gar nichts erwähnt, beigemengt enthalten mussten, ist wiederholt angeführt worden und leicht begreiflich. Die Resultate seiner Analysen, welche zuviel Schwefel und zuviel Calcium ergaben, zeigen diess aufs Entschiedenste. Zudem spülte er die Krystalle mit Wasser ab, wodurch sie eine Zersetzung erleiden.

2. Die Versuche, welche darthun sollten, dass das Calcium, von dem kein einziges Polysulfid für sich darzustellen gelang, in wässriger Lösung das Tetrasulfid bilde, also dasselbe Polysulfid, welches aus einer Strontium-Polysulfidlösung beim Verdunsten einzig und allein sich ausscheidet, und als „die ausgezeichnetste auf nassem Wege zu erhaltende Schwefelungsstufe der alkalischen Erden“ anzusehen ist, diese Versuche führte Schöne in folgender Weise aus.

Er kochte mit Wasser in einem ersten Versuche 1 Mgt Calciummonosulfid (9 Gramm) mit 1 Mgt Schwefel (4 Gramm), in einem zweiten Versuche 1 Mgt Calciummonosulfid (9 Gramm) mit 2 Mgt Schwefel (8 Gramm) und in einem dritten Versuche 1 Mgt Calciummonosulfid (9 Gramm) mit 3 Mgt Schwefel

(12 Gramm). Im ersten Versuch wurde die Lösung „auf etwa 150—200 CC.“, im zweiten Versuch „auf etwa 300 CC.“ und im dritten Versuch „auf 250 CC. concentrirt.“

Im ersten Versuch wurde beobachtet der Weggang sehr bedeutender Mengen von Schwefelwasserstoff während des Kochens und die Bildung eines etwas grünlich gefärbten Rückstandes in der hellgelben Flüssigkeit, welcher, bis die Flüssigkeit farblos war, ausgewaschen 3,54 Gramm wog und aus „Kalkhydrat mit sehr geringen Mengen von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk“ bestand. Die Flüssigkeit entwickelte mit neutraler Mangansalzlösung Schwefelwasserstoff, enthielt also Calciumsulphydrat.

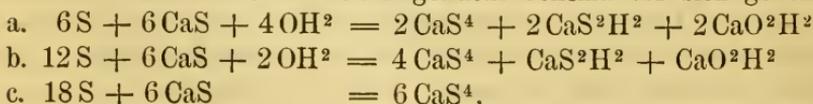
Im zweiten Versuch wurde beobachtet das Auftreten eines schwächeren Geruches nach Schwefelwasserstoff, eine intensivere Färbung der Flüssigkeit, ein Rückstand von 1,44 Gramm Gewicht, „dieselben Bestandtheile wie der vorige enthaltend.“

In beiden Versuchen bildeten sich Buchner's Krystalle.

Im dritten Versuch rochen anfangs die Wasserdämpfe nur nach Schwefel, „bei grösserer Concentration aber trat der Geruch nach Schwefelwasserstoff, doch immer nur schwach, ein.“ Die Flüssigkeit war noch intensiver gefärbt, als im zweiten Versuch. Der grünliche Rückstand „wog 0,125 Gramm, geglüht 0,10 Gramm.“ In der Lösung liessen sich nur Spuren von Sulphydrat nachweisen. Buchner's Krystalle waren nicht entstanden.

Schöne sagt nun weiter:

„Die bei obigen Versuchen gefundenen Zahlen, sowie das sonstige Verhalten zeigen, dass bei der Einwirkung des Wassers auf die oben näher bezeichneten Gemische von Schwefelcalcium und Schwefel Prozesse nach folgendem Schema vor sich gehen:



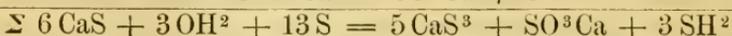
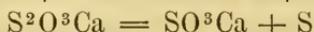
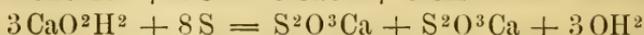
der Rückstand

Berechnet: aus a. 3,09 Gramm; aus b. 1,54 Gramm; aus c. 0 Gramm.  
Gefunden: bei 1. 3,54 Gramm; bei 2. 1,44 Gramm; bei 3. 0,10 Gramm.“

Diese Versuche besitzen einen gemeinschaftlichen Mangel, der leicht hätte vermieden werden können, den nämlich, dass die Flüssigkeiten nicht auf dasselbe Volumen eingedampft wurden. Im ersten Versuch auf 150—200 CC., im zweiten Versuch auf 300 CC., im dritten Versuch auf 250 CC. Das macht event. Differenzen von 150 und 100 CC. d. h. einen Unterschied von einem Drittheil bis ein Halb in der Concentration. Es war dieser Forderung um so

mehr zu genügen, wenn man die grössere oder geringere Intensität der Farbe der Lösung als Beweismoment mit benutzen wollte, wie es Schöne thut, denn da er sie mit anführt, so gehört sie mit zu dem „sonstigen Verhalten.“ Sodann sind die Mengen der erhaltenen Rückstände kein Beweis dafür, dass die Umsetzungen nach den von Schöne aufgestellten Gleichungen verlaufen. Bei Versuch 1. wiegt der Rückstand 0,55 Gramm mehr, bei Versuch 2. dagegen 0,10 Gramm weniger und bei Versuch 3. wieder 0,125 Gramm mehr (Schöne nimmt hier das Gewicht des geglühten Rückstandes 0,10 Gramm zur Vergleichung, was unzulässig ist, da er es bei den anderen Versuchen nicht gethan hat) als sich berechnet. Aber auch das „sonstige Verhalten“, d. i. die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Kochen und das Vorhandensein von Calciumsulphydrat in der Lösung, ist nicht ein solches, wie es den obigen Gleichungen entspricht: denn auch im 3. Versuch entwickelte sich Schwefelwasserstoff und liess sich Calciumsulphydrat nachweisen. Die Umsetzung, welche beim Kochen von Calciummonosulfid mit Wasser und Schwefel vor sich geht, ist also keine so einfache, wie sie die obigen Gleichungen ausdrücken. Das ist nicht schwer einzusehen, wenn man einmal bedenkt, dass Calciummonosulfid sich mit Wasser in Calciumhydroxyd und Calciumhydrosulfid umsetzt, das Letztere aber schon beim Eindunsten im leeren Raum und gar beim Kochen mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung theilweise in Calciumhydroxyd übergeht und sodann, dass auf vorhandenes Calciumhydroxyd der Schwefel beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Calciumpolysulfidlösung resp. Bildung von unterschwefligsaurem Kalk, der sich beim Einkochen aber wieder in Schwefel und schwefligsauren Kalk zersetzt, einwirkt. Alle diese gleichzeitig verlaufenden Vorgänge hat Schöne aber, man kann nicht anders sagen, als zu Gunsten seiner auf theoretische Speculationen begründeten Liebhaberei für ein Calciumtetrasulfid, ausser Augen gelassen. Da also eine ganze Anzahl von Einwirkungen, welche beim Kochen von Calciummonosulfid und Schwefel mit Wasser vor sich gehen, statthaben, auf welche Schöne gar keine Rücksicht nimmt, und es also sehr von der Art der Ausführung der Versuche abhängt, beispielsweise ob man schwach oder stark kochen lässt, ob man gut oder gar nicht umrührt u. s. w., welche Umsetzungsproducte man erhält, so haben die von ihm ausgeführten Versuche zum Beweise der Existenz eines Calciumtetrasulfides gar keinen Werth. Denkt man z. B. sich die Einwirkung des Schwefels auf

das sich abscheidende Calciumhydroxyd als eine ebenso rasch verlaufende, wie die Polysulfidbildung aus Calciumhydrosulfid unter Annahme der Bildung von nur Trisulfid, so genügt die Menge des von Schöne im 2. Versuch angewandten Schwefels nicht, noch weniger genügt sie natürlich unter Annahme der Bildung von Calcium-Tetrasulfid, wie er es will.



Auf 6 Mgte Calciummonosulfid sind also dann nicht bloss 12 sondern 13 Mgte Schwefel zur Bildung bloss von Trisulfid nöthig, aber zur Bildung von Tetrasulfid 18 Mgte Schwefel. Also selbst, wenn nur Trisulfid entstand, war die im 2. Versuch zugesetzte Menge von Schwefel zu gering, es musste desshalb auf jeden Fall Calciumhydrosulfid unverändert bleiben, sich also auch Schwefelwasserstoff entwickeln. Das Fehlerhafte in Schöne's Vorstellungen vom Hergang besprochener Einwirkung ist also, dass er die Wechselwirkung, welche zwischen Schwefel und dem gebildeten Kalkhydrat statthat, ganz ausser Acht lässt.

### 3. Ueber das Strontiumoxysulfid.

Gay-Lussac<sup>1)</sup> bekam, als er eine Lösung von Schwefelstrontium an der Luft stehen liess, dunkelbraune rhomboëdrische Krystalle, die er für Zweifach-Schwefelstrontium hielt. Schöne<sup>2)</sup> stellte sie dar, indem er „wasserhaltiges Vierfach-Schwefelstrontium an der Luft so lange zerfliessen liess, als die dadurch entstandene Flüssigkeit noch nicht zu dünnflüssig wurde. Sie scheiden sich in dem Syrup als rubinrothe Rhomboëder dann neben anderen helleren Körpern (Oxydationsproducten) aus. Die letzteren verunreinigen sie indessen so, „dass es schwierig ist, sie davon zu reinigen.“ „Besser“ erhielt sie Schöne, als er „den Syrup von der Zusammensetzung  $\text{SrS}^4 + 6 \text{OH}^2$  mit starkem Alkohol vermischte, die klare Flüssigkeit von dem schleimigen Niederschlag möglichst abgoss und in einem nur unvollkommen verschlossenen Gefäss stehen liess.“

Die damit angestellten Analysen ergaben ausser Strontium, Schwefel und Wasser noch einen Verlust von im Mittel 3,13 Proc.,

<sup>1)</sup> Annal. de Chim. et Phys. 1820 T. XIV p. 362.

<sup>2)</sup> Poggendorff, Annal. Bd. 117 p. 64.

den er für einen der Verbindung wesentlich zukommenden Sauerstoffgehalt ansieht und in Folge davon derselben die Formel:  $\text{SrO.SrS}^4 + 12 \text{OH}^2$  beilegt. Diese Formel setzt sich aber aus folgenden Theilen zusammen:



Man kann also, wenn man  $\frac{1}{3}$  Mgt Wasser in den Krystallen weniger vorhanden annimmt, als es Schöne thut, was eine bessere Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Gewichtsmengen ergibt<sup>1)</sup>, die Substanz, ich will nicht sagen als eine Verbindung, sondern als ein Gemenge, welches dem obigen Verbindungsverhältniss nahezu entspricht, ansehen. Wie bei Zutritt der Luft aus Baryum- und Calcium- Mono- oder Poly-Sulfidlösungen, im letzteren Falle unter Abscheidung von Schwefel das Dithionit dieser Metalle entsteht, so geschieht diess natürlich auch beim Strontium und die von Schöne erwähnten helleren Oxydationsproducte sind offenbar nichts Anderes, als Strontiumdithionit gewesen. An der Luft werden die Krystalle aber auch zweifellos unter Aufnahme von Sauerstoff allmählig in dieses Salz verwandelt.

Die Meinung, dass die von Schöne analysirten Krystalle ihren Sauerstoffgehalt beigemengtem Strontiumdithionit verdanken, lässt sich begründen, einmal durch die „dunkelbraune“ resp. „rubinrothe“ Farbe der Krystalle, welche für ein Oxysulfid ungewöhnlich ist, ferner aber vorzüglich durch ähnlich verunreinigte Verbindungen, welche Schöne<sup>2)</sup> beim Baryum erhielt, als er die Auflösung von auf trockenem Wege bereitetem Baryumtrisulfid verdunsten liess. Erst schieden sich Krystalle von  $\text{BaS}, 6 \text{OH}^2$  und dann nebeneinander „orange gelbe prismatische Krystalle“ und „tieferroth gefärbte Krystallgruppen“ aus. Beide Arten ergaben bei der Analyse einen Verlust = Sauerstoff. Die ersteren im Mittel von 2,36 Proc. und die letzteren im Mittel von 2,99 Proc. Erst als die erstere Art noch einmal frisch dargestellt worden war und „sofort“ zu Analysen verwandt wurde, verminderte sich der Verlust bis auf 0,89 Proc. und erst, als die zweite Art der Krystalle von beigemengtem „Nädelchen von unterschwefligsaurem Baryt“ befreit, aus Wasser im Vacuum umkrystallisirt worden war, ergab

<sup>1)</sup> Nach Schöne's Formel:  $\text{Sr}^2\text{OS}^4 + 12 \text{OH}^2$ , berechnen sich: 32,76 Proc. Strontium, 23,91 Proc. Schwefel, 40,35 Proc. Wasser und 2,98 Proc. Sauerstoff, nach der Formel:  $\text{Sr}^6\text{O}^3\text{S}^{12} + 35 \text{OH}^2$  berechnen sich: 33,1 Proc. Strontium, 24,2 Proc. Schwefel, 39,7 Proc. Wasser und 3,0 Proc. Sauerstoff. Schöne fand im Mittel: 33,17 Proc. Strontium, 25,15 Proc. Schwefel und 38,55 Proc. Wasser.

<sup>2)</sup> Poggendorff, Annal. Bd. 112, p. 215 u. 224.

sich bei der Analyse kein Verlust mehr, sondern ein Ueberschuss im Mittel von 0,93 Proc.

Die „orange gelben prismatischen Krystalle“ erwiesen sich nun als bestehend aus  $Ba^4S^7 + 24OH^2$  <sup>1)</sup> und die „tieferrothen Gruppen prismatischer Krystalle“ als bestehend aus  $BaS^4 + OH^2$ .

Schöne gibt zwar an, dass er die Analysen der Strontiumverbindung unmittelbar nach der Gewinnung der Proben angestellt habe und, dass sich nachweisen lässt, dass der fehlende Sauerstoff nicht an Schwefel gebunden ist (wie? ist nicht gesagt, vermuthlich mit Hilfe einer salzsauren Lösung von arseniger Säure, die Schöne sonst anwandte) — indessen kann einestheils der unterschwefligsaure Strontian den Krystallen von Haus aus und den einzelnen Individuen in verschiedener Menge beigemischt gewesen sein, so dass diess Alles erklärlich erscheint. Schöne sagt dann, dass bei der „Behandlung der Krystalle mit wenig Wasser eine gelbe Lösung entsteht, während ein weisser flockiger schwerer löslicher Körper, welcher Strontianhydrat ist, zurück bleibt.“ Wie Schöne dieses letztere constatirt hat, giebt er nicht an, man kann auch vermuthen, dass dieser schwerer lösliche Körper Strontiumdithionit war. Zudem war die Ausbeute von den Krystallen im reinen Zustande jedesmal eine so geringe, dass Schöne niemals ein volles Gramm erhielt.

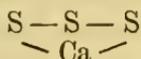
Nach dem Vorhergehenden scheint es mir gerechtfertigt an der Existenz dieser Verbindung vorerst noch zu zweifeln, obwohl die Möglichkeit ja vorliegt, dass ein Körper von dieser Zusammensetzung bestehen kann.

Stellt es sich heraus, dass der Sauerstoffgehalt der zur Analyse verwandten Krystalle wirklich von beigemisctem Dithionit herrührt, so würde der davon freien Verbindung die Formel:  $SrS^2 + 6OH^2$  zukommen. Ein Körper von dieser Zusammensetzung braucht aber durchaus kein Strontiumbisulfid zu sein, er kann auch, der Baryumverbindung  $Ba^4S^7$  analog, betrachtet werden als eine Verbindung von  $SrS^4$  mit  $2SrS$ . Seine Formel wäre dann:  $SrS^4.2SrS + 18OH^2$ .

<sup>1)</sup> Die Formel:  $Ba^4S^7 + 24OH^2$  passt auf die Resultate der Analysen viel besser als die von Schöne aufgestellte Formel:  $Ba^4S^7 + 25OH^2$ . Schöne fand im Mittel: 45,15 Proc. Baryum, 18,13 Proc. Schwefel und 35,83 Proc. Wasser. Die erste Formel verlangt: 45,5 Proc. Baryum, 18,6 Proc. Schwefel und 35,9 Proc. Wasser; die zweite Formel: 44,87 Proc. Baryum, 18,32 Proc. Schwefel und 36,81 Proc. Wasser.

## II. Ueber die Constitution der Polysulfide und der Polyoxyde.

Diejenigen, welche das Calcium und den Schwefel nur divalent annehmen, stehen bei der Frage nach der Constitution der Calciumoxysulfide wieder vor einem unlösbaren Problem. Sie werden dem Calciumtrisulfid die Formel:



ertheilen. Wie ist es aber möglich, dass sich zu einer so constituirten Verbindung noch mehrere Mischungsgewichte Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd fügen können? Will man das Calciumoxyd sich in der Verbindung etwa wie Krystallwasser denken, von dem ja ausserdem noch genügend vorhanden ist, dann würde man auch nichts erklären, weil es bis jetzt noch nicht gelang eine Erklärung für dieses Wasser zu geben. Es wäre dann eben die Verbindung der Art von Verbindungen zuzurechnen, die man mit den Namen der Moleculverbindungen bezeichnet hat. Wer vermag aber den Unterschied einer solchen von einer chemischen Verbindung anzugeben? Die Lehre von den Moleculverbindungen ist eine neue Auflage der alten Binartheorie, welche glauben liess, dass, wenn man die Verbindung nur in bekannte Theile zerlegen könne, das Verständniss damit für sie erlangt sei, ohne zu bedenken, dass diess letztere erst dann vorhanden ist, wenn die Theile durch ein einheitliches Band verbunden, die Theilbegriffe einem Allgemeinbegriff untergeordnet werden. Mit der Einführung des Wortes Moleculverbindung in die chemische Wissenschaft ist eine unnöthige künstliche Schranke innerhalb der chemischen Verbindungen errichtet worden, welche den Blick in das chemische Geschehen nur einzuengen, nicht zu erweitern vermag. Denn das ist die Aufgabe der chemischen Wissenschaft, aus der Natur der Elemente heraus alle nach festen Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen zu erklären, und nicht bloss einen Theil derselben <sup>1)</sup>.

Die Frage nach der Constitution der Calcium-Oxysulfide hängt eng zusammen mit der Frage nach der Constitution der Polysulfide überhaupt. Denn da es Verbindungen von Polysulfiden mit Monosulfiden giebt, so wird ihnen analog auch die Verbindung von Polysulfid mit Monoxyd sein.

---

<sup>1)</sup> Vergl. über „Moleculverbindungen“ diese Zeitschrift Bd. X II. Suppl. Heft p. 131 etc.

Ueber die Constitution der Polysulfide sind drei verschiedene Ansichten möglich:

1) kann man sie als Moleculverbindungen von einem niedrigeren Sulfid mit Schwefel auffassen;

2) kann man die Ursache ihrer Existenz in der Natur des Schwefels allein finden; und

3) kann man die Ursache ihrer Existenz in der Natur des andern mit dem Schwefel verbundenen Elementes allein suchen.

Ich weiss nicht, ob die erste Ansicht, welche ebenso gut eine Berechtigung hat, als die Meinung das Phosphorpentachlorid sei eine Moleculverbindung von Phosphortrichlorid und Chlor, von den Chemikern überhaupt je in ernsthafte Erwägung gezogen worden ist, glaube es aber kaum. Gegen sie ist eben zu sagen, was sich gegen die Moleculverbindungen überhaupt sagen lässt, sie giebt keine Erklärung der Thatsache, sondern weicht einer solchen nur aus, indem sie die Schwierigkeit nicht beseitigt, sondern nur verlegt, nämlich in ein neues Wort.

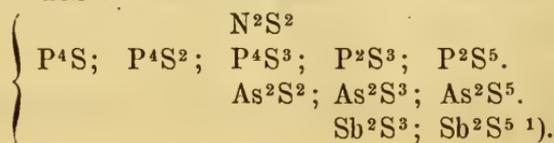
Dagegen ist die zweite Ansicht eine für gewisse Polysulfide häufig angenommene. Wie sie sich begründen lässt wollen wir zunächst untersuchen.

I. Classe. Alle Monosulfide und die bei weitem grösste Anzahl der bekannten Poly-Sulfide der Metalloide und Metalle werden von wohl fast allen Chemikern so aufgefasst, dass in ihnen nur divalenter Schwefel enthalten ist, welcher unter sich nicht verbunden, sondern mit seinen beiden Affinitätskräften dem Metalloid oder Metall gegenüber wirksam ist. Das gleiche oder verschiedene Zusammensetzungsverhältniss dieser Verbindungen wird unter dieser Voraussetzung also allein bestimmt durch die gleiche oder verschiedene Valenz des mit dem Schwefel in Verbindung getretenen Elementes, denn das Zusammensetzungsverhältniss dieser Verbindungen wird ausgedrückt durch die allgemeine Formel:



Hierher gehören folgende Mono- und Polysulfide:

1. Einfache Sulfide.



<sup>1)</sup> Die Pentavalenz des Sticksoffs, Phosphors, Arsens und An-

CS<sup>2</sup>; SiS<sup>2</sup>.

B<sup>2</sup>S<sup>3</sup>.

K<sup>2</sup>S; Na<sup>2</sup>S.

BaS; SrS; CaS.

MgS; BeS; YS; ZnS; CdS.

ZrS<sup>2</sup>; ThS<sup>2</sup>;

Al<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; In<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; Ce<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; Di<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; La<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; Cr<sup>2</sup>S<sup>3</sup>.

{ FeS; Fe<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; FeS<sup>2</sup>.

{ CoS; Co<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; CoS<sup>2</sup>.

{ MnS; MnS<sup>2</sup>.

{ NiS; NiS<sup>2</sup>.

CuS<sup>2</sup>; CuS; Hg<sup>2</sup>S; HgS; PbS; AgS.

Tl<sup>2</sup>S; Tl<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; Bi<sup>2</sup>S<sup>2</sup>; Bi<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; Au<sup>2</sup>S<sup>3</sup>.

SnS; SnS<sup>2</sup>; TiS<sup>2</sup>; PtS; PtS<sup>2</sup>; PdS; PdS<sup>2</sup>.

IrS; IrS<sup>2</sup>; RhS<sup>2</sup>; Ru<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; RuS<sup>2</sup>.

MoS<sup>2</sup>; MoS<sup>3</sup>; WoS<sup>2</sup>; WoS<sup>3</sup>.

2. Die beträchtliche Anzahl von Doppelsulfiden, welche die vorhergehenden Sulfide unter sich zu bilden vermögen: Sulfosalze und basische Doppelsulfide.

3. Die Oxysulfide des Kohlenstoffs, Urans, Mangans und Vanadiums:

COS; Ur<sup>2</sup>O<sup>2</sup>S; Mn<sup>2</sup>OS; VOS<sup>2</sup>; VOS<sup>3</sup>.

II. Classe. Die noch übrig bleibenden Sulfide, denen eine Constitution, wie den eben aufgeführten nicht zukommen soll, sind die Polysulfide der Alkali- und Alkali-Erd-Metalle, und die Oxysulfide des Calciums:

K<sup>2</sup>S<sup>2</sup>; K<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; K<sup>2</sup>S<sup>4</sup>; K<sup>2</sup>S<sup>5</sup>.

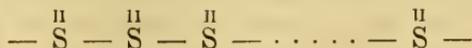
Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>; Na<sup>2</sup>S<sup>3</sup>; Na<sup>2</sup>S<sup>4</sup>; Na<sup>2</sup>S<sup>5</sup>.

Ba<sup>4</sup>S<sup>7</sup>; BaS<sup>4</sup>; BaS<sup>5</sup>.

SrS<sup>4</sup>; SrS<sup>5</sup>.

CaS<sup>3</sup>. 2 CaO; CaS<sup>3</sup>. 3 CaO.

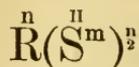
In ihnen soll der divalente Schwefel nicht mit seinen beiden Affinitätskräften dem Metall gegenüber wirksam sein, sondern es sollen die einzelnen Mischungsgewichte Schwefel durch je eine Kraft unter sich in Verbindung stehen. Das Schema, welches dieses ausdrückt ist:



Ist diess der Fall, so hängt, unter Voraussetzung der Divalenz des

timons wird wohl von keinem Chemiker mehr ernsthaft bestritten, ebensowenig die Tetravalenz des Tellurs.

Schwefels, die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Mischungsgewichte Schwefels nicht allein ab von der Valenz des mit ihm verbundenen andern Elementes, sondern zugleich auch mit von der Anzahl der Mischungsgewichte des unter sich verbundenen Schwefels, denn das Zusammensetzungsverhältniss dieser Verbindungen wird ausgedrückt durch die allgemeine Formel:



Während also in der I. Classe von Poly-Sulfiden nur ein einfaches  $\overset{II}{S}$  mit seinen beiden Affinitätskräften wirksam gedacht wird, ist es in der II. Classe von Sulfiden multiples  $S = \overset{II}{S^m}$  welches mit seinen beiden Affinitätskräften wirksam sein soll.

Die Gründe, welche man für die letztere Vorstellungsweise anzuführen vermag, können nicht sein:

1) das Zusammensetzungsverhältniss der betreffenden Verbindungen überhaupt, denn Di-Tri-Tetra- und Penta-Sulfide finden sich auch unter der I. Classe von Sulfiden,

2) dass das  $(S^m)$  in den Polysulfiden der II. Classe so wenig eigenen Bestand hat, dass das mit ihm verbundene Metall durch die meisten anderen Metalle in aequivalenter Menge nicht ausgetauscht werden kann, ohne dass ein Zerfall des  $(S^m)$  eintritt. Denn die Polysulfide der II. Classe setzen sich bekanntlich mit den Neutralsalzen der anderen Metalle nicht so um, dass die den ersteren analogen Polysulfide gebildet werden, sondern so, dass sich die für jene Metalle charakteristischen Sulfide unter Abscheidung von Schwefel erzeugen,

3) die Thatsache, dass nicht jedem Sulfid ein Oxyd entspricht. Auch bei der I. Classe von Sulfiden ist das nicht immer der Fall, man kennt z. B. kein  $P^4O^2$ , kein  $P^4O^3$  und kein  $FeO^2$ . Man kennt aber  $K^2O^2$ ,  $Na^2O^2$ ,  $K^2O^4$ ,  $Na^2O^4$  <sup>1)</sup>,  $BaO^2$ ,  $SrO^2$ ,  $CaO^2$  und muss die Existenz höherer Oxyde dieser drei letzteren Metalle annehmen <sup>2)</sup>,

4) die Thatsache, dass nicht jedem Sulfid ein Chlorid, Bromid, Jodid etc. entspricht. Diess ist ebensowenig bei allen Sulfiden der I. Classe der Fall. Man kennt z. B. kein  $P^4Cl^2$ ,  $P^4Cl^4$ ,  $P^4Cl^6$ ,

<sup>1)</sup> Vergl. Schöne, Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 193, p. 264 und 272.

<sup>2)</sup> Derselbe, Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 192, p. 284.

kein  $\text{As}^2\text{Cl}^4$  und  $\text{As}^2\text{Cl}^5$ , kein  $\text{FeCl}^4$ ,  $\text{MnCl}^4$ ,  $\text{CoCl}^4$ ,  $\text{NiCl}^4$  und  $\text{VCl}^5$ , ebensowenig die entsprechenden Bromide und noch weniger die Jodide,

5) ihr Verhalten in der Hitze, wobei sie, wie auch die Polysulfide der I. Classe, unter Verlust von Schwefel in niedrigere Sulfide übergehen.

Und so bleibt als letzter Grund nur übrig ihr Verhalten zu Säuren, durch welche sie übergeführt werden in Wasserstoffsübersulfid und Salz. Die Zusammensetzung des dabei entstehenden Wasserstoffsübersulfides ist nicht immer sicher bekannt, aber auch irrelevant, denn ist dasselbe nicht  $\text{H}^2\text{S}^5$ , so stellt es ein Gemisch dar von einem niedrigeren Polysulfid + Schwefel. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die Poly-Oxyde (Superoxyde) der betreffenden Metalle, sie liefern mit Säuren behandelt entweder das Wasserstoffsuperoxyd  $\text{O}^2\text{H}^2$  allein oder dasselbe + Sauerstoff. Man wird diesem analogen Verhalten nach, die Constitution der Polysulfide und die Constitution der Polyoxyde der hier in Frage kommenden Metalle naturgemäss auch als eine analoge anzunehmen haben.

Das erwähnte Verhalten der Polysulfide und der Polyoxyde der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden unterscheidet diese von den Polysulfiden und Polyoxyden der übrigen Metalle, insofern als jene mit Säuren behandelt, wenn sie überhaupt angegriffen werden, entweder unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff resp. Bildung von Wasser einfache Umsetzungsproducte liefern, oder unter Abscheidung von Schwefel resp. Sauerstoff die Umsetzungsproducte niedrigerer Sulfide oder Oxyde liefern, dabei aber kein Wasserstoffsübersulfid resp. Wasserstoffsuperoxyd erzeugen.

Dieses verschiedene Verhalten der Polysulfide und Polyoxyde der Elemente der I. Classe von denen der II. Classe kann verschiedene Ursachen haben.

Erstens kann es begründet sein in der Unlöslichkeit resp. Löslichkeit der verschiedenen Polysulfide resp. Polyoxyde in Wasser und der in Folge davon schwierigeren oder leichteren Einwirkung der Säuren. Denn da sowohl Wasserstoffsübersulfid als Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme nicht beständig sind, sondern in Schwefelwasserstoff und Schwefel resp. in Wasser und Sauerstoff zerlegt werden, so werden, wenn die Umsetzung erst beim Kochen vor sich geht, an Stelle des vielleicht zuerst als Umsetzungsproduct entstandenen Wasserstoffsübersulfids resp. Wasserstoffsuperoxyds die Zersetzungsproducte davon auftreten.

Zweitens aber kann es begründet sein in der verschiedenen Constitution. Man kann sagen, dass diejenigen Polysulfide resp. Polyoxyde, welche durch Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsulfid resp. Wasserstoffsuperoxyd liefern eine andere Constitution haben, als diejenigen, welche dabei diese Zersetzungsproducte nicht geben. Nimmt man diess an, so kann man als Grund dafür aber wieder keinen anderen angeben, als den, dass die Constitution des Wasserstoffsulfides resp. Wasserstoffsuperoxydes keine den Polysulfiden der I. Classe analoge sei, und so schliessen: weil diess eben nicht der Fall ist, durch einfache Umsetzung aus ihnen aber Wasserstoffsulfid resp. Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird und diese wieder durch einfache Umsetzung die Hydroxyde der betreffenden Metalle in deren Supersulfide resp. Superoxyde zurück verwandeln, so kann auch die Constitution der II. Classe von Sulfiden keine der I. Classe analoge sein. Die Frage, um die es sich dreht, ist also die: Wie sind neben den Polysulfiden und Polyoxyden der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden das Wasserstoffsulfid und das Wasserstoffsuperoxyd constituirt? Sind die Eigenschaften dieser namentlich der beiden letzteren Verbindungen solcher Art, dass es nothwendig ist sie anders constituirt zu betrachten, als die Polysulfide resp. Polyoxyde der I. Classe.

Das Wasserstoffsulfid zerfällt so leicht in das Monosulfid und Schwefel, dass nur wenig von anderen Eigenschaften desselben bekannt ist. Diese Zersetzung verläuft aber ganz im Sinne derjenigen, welche die Polysulfide der I. und II. Classe durch Wärme erleiden. Soviel wir im Ganzen davon wissen zeigt es ein dem Wasserstoffsuperoxyd analoges Verhalten.

Das Wasserstoffsuperoxyd hat folgende wesentliche Eigenschaften:

1. Es zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur langsam bei höherer rasch in Wasserstoffmonoxyd und Sauerstoff, verhält sich also analog, wie die Superoxyde resp. Supersulfide des Mangans und Bleis in höherer Temperatur.

2. Es wirkt durch Sauerstoffabgabe oxydirend und verwandelt so z. B. Metalle, wie Aluminium und Eisen in Aluminiumoxyd und Eisenoxyd, die Monoxyde der Alkali- und Alkalierd-Metalle in Superoxyde, die niedrigen basischen Oxyde des Mangans, Bleis und Thalliums bei Gegenwart von Alkali, d. h. mit Hülfe der zuerst erzeugten Alkalisuperoxyde, in höhere Oxyde, es oxydirt z. B. schweflige Säure zu Schwefelsäure, arsenige Säure zu Arsensäure, es wird durch verdünnte Salzsäure nicht zersetzt, wohl aber durch

concentrirte Salzsäure, wobei sich „sehr viel Chlor“ entwickelt, es scheidet aus Jodkalium Jod ab<sup>1)</sup>.

Dies Verhalten entspricht völlig dem der Superoxyde von Mangan und Blei. So wird z. B. durch Bleisuperoxyd das Manganoxyd in seinen Salzen zu Mangansuperoxyd, bei Gegenwart von Salpetersäure sogar zu Uebermangansäure oxydirt, schweflige Säure verwandeln sie in Schwefelsäure, arsenige Säure in Arsensäure, von verdünnter Salzsäure werden beide Superoxyde nicht angegriffen, mit conc. Salzsäure entwickeln sie Chlor, aus Kaliumjodid scheiden sie Jod ab.

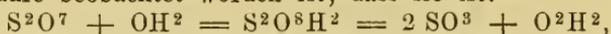
3. Es wird durch conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff, vorzüglich beim Erwärmen, rasch zersetzt, verhält sich also wie Mangan- und Bleisuperoxyd. Es scheint sich aber auch mit Säuren vereinigen zu können, da seine mit verdünnten Säuren versetzten Lösungen beständiger sind als die reinen wässrigen Lösungen<sup>2)</sup>. Solche Verbindungen mit Säuren bilden auch

1) Vergl. Schöne, Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 196, p. 67; Bd. 193, p. 249 und Bd. 195 p. 232.

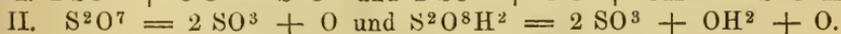
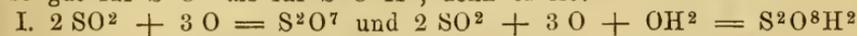
2) Wahrscheinlich ist aber auch die conc. Schwefelsäure fähig sich mit Wasserstoffsuperoxyd zu verbinden. Schöne (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 195, p. 251) sagt, dass er eine Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyddampfes auf concentrirte Schwefelsäure vielfach beobachtet habe. Er hält dafür, dass diese Einwirkung nach der Gleichung:



verlaufe. Ebenso sprechen dafür die Versuche von Berthelot (Compt. rend. T. 86, p. 20 und 71) über die sogenannte Ueberschwefelsäure, welcher er die Formel  $\text{S}^2\text{O}^7$  giebt. Es ist sehr wahrscheinlich, da diese Verbindung auch von ihm bei der Electrolyse von conc. Schwefelsäure beobachtet worden ist, dass sie ist:



d. h. eine der Pyroschwefelsäure analoge Verbindung von 2 Mgtm  $\text{SO}^3$  mit 1 Mgt  $\text{O}^2\text{H}^2$ . Berthelot hat keine genügenden Beweise dafür beigebracht, dass bei ihrer Bildung aus Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff das Wasser absolut ausgeschlossen war. Auch die von ihm erhaltenen analytischen Resultate, welche einestheils die Menge des in Verbindung gegangenen Sauerstoffvolums zum Schwefligsäureanhydridvolum feststellen, anderentheils die Sauerstoffmenge, welche bei ihrer Zersetzung unter Schwefelsäurebildung frei wird, stimmen ebenso gut für  $\text{S}^2\text{O}^7$  als für  $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$ , denn es ist:



Berthelot fand bei ihrer Bildung das Volumverhältniss von  $\text{SO}^2 : \text{O} = 4 : 3$ , was jeder der sub I. angeführten Bildungsformen entspricht; und bei ihrer Zersetzung das Mischungsgewichts-Verhältniss von gebildeter  $\text{SO}^3 : \text{O} = 2 : 1$ , was gleichfalls jeder der sub II angeführten Zersetzungsgleichungen entspricht.

Dass die Verbindung in der „Mehrzahl der Fälle“ („dans la plu-

das Mangansuperoxyd und das Bleisuperoxyd. Die des ersteren mit Schwefelsäure hat Fremy<sup>1)</sup>, die beider Superoxyde mit Essigsäure hat zuerst Jacquelin<sup>2)</sup> und dann Schönbein<sup>3)</sup> dargestellt.

4) Es geht Verbindungen ein mit den Superoxyden der Alkalien und alkalischen Erden, so bildet es z. B. die Verbindungen:  $Ka^2O^2$ ,  $2 O^2H^2$ ;  $Na^2O^2$ ,  $2 O^2H^2$ ;  $BaO^2$ ,  $H^2O^2$  4) etc.

Derartige Doppel-Superoxyde sind vom Mangan- und Blei-Superoxyd allerdings noch nicht bekannt — man hat ihre Darstellung auch noch gar nicht versucht —, wohl aber Verbindungen dieser Superoxyde mit Monoxyden, wie sie, wenn auch nicht das Wasserstoffsuperoxyd bildet, weil es die löslichen Monoxyde gleich höher oxydirt, so doch das Baryumsuperoxyd. Solche sind:  $PbO^2$ ,  $K^2O$  und  $PbO^2$ ,  $Na^2O$  (Freymy)<sup>5)</sup>  $5 MnO^2$ ,  $K^2O$  und  $MnO^2$ ,  $2 MnO$ , (Gorgeu)<sup>6)</sup>,  $4 MnO^2$ ,  $2 K^2O$  und  $Mn^4O^{10}H^3K$  (Rammelsberg<sup>7)</sup>, Morawski und Stingl)<sup>8)</sup>,  $MnO^2$ ,  $CaO$  und  $MnO^4H^2Ca$  (Weldon)<sup>9)</sup>, die Psilomelane und ferner die Verbindungen:  $BaO^2$ ,  $BaO$  (Rammelsberg)<sup>10)</sup>.

5. Ein besonderes bis jetzt überhaupt nicht zu erklärendes Verhalten zeigte das Wasserstoffsuperoxyd insofern

a) als es in reinem Zustande schon in wässriger Lösung durch eine Menge verschiedener Substanzen in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird, ohne dass diese Substanzen selbst eine Veränderung zu erleiden scheinen (Katalyse).

part des cas“<sup>4)</sup> übermangansaures Kali nicht reducirt und dass sie im „Allgemeinen“ („en general“<sup>4)</sup> weder Ueberchromsäure noch das charakteristische (?) Calciumsuperoxydhydrat bildet, und dass sie sich viel rascher zersetzt als Wasserstoffsuperoxyd (nach Verlauf von 6 Wochen ganz), das wird eben daher rühren, dass sie kein Wasserstoffsuperoxyd für sich ist, sondern eine Verbindung mit Schwefelsäure, und wohl aufzuklären sein.

1) Freymy (Compt. rend. T. LXXXII, p. 475 und Jahresber. für 1876, p. 248), stellte dar:  $MnO^2$ ,  $SO^3$ ; ( $MnO^2$ ,  $2 SO^3 + MnO$ ,  $SO^3$ ) und ( $MnO^2$ ,  $2 SO^3 + K^2O$ ,  $SO^3$ ).

2) Journ. f. pract. Chemie, Bd. 53, p. 51.

3) Ebend. Bd. 74, p. 325.

4) Schöne, Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 193, p. 259 und Bd. 192, p. 269.

5) Berzelius, Lehrb., V. Aufl., Bd. II, p. 619.

6) Jahresber. f. 1862, p. 155 und f. 1877, p. 253.

7) Ber. d. chem. Gesellsch. zu Berlin, Bd. VIII, p. 232.

8) Journ. f. pract. Chemie, N. F. Bd. 18, p. 78.

9) Jahresber. f. 1874, p. 1098.

10) Ber. d. chem. Gesellsch. zu Berlin, Bd. II, p. 148.

b) als es, wenn mit verdünnter Säure vermischt und mit anderen Oxyden, welche mehr Sauerstoff enthalten, als ihre basischen Oxyde, zusammengebracht, auch diese letzteren veranlasst das Plus von Sauerstoff, welches sie über die basische Oxydationsstufe enthalten, mit abzugeben, es also eine reducirende Wirkung ausübt.

Leichter als dieses Verhalten war zu begreifen

c) dass es in alkalischer Lösung einfach oxydirend wirkt.

In neuester Zeit ist nun wenigstens dieses letztere Verhalten von Schöne genauer untersucht und aufgeklärt worden<sup>1)</sup>. Dabei hat sich ergeben, dass die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung durch eine Reihe, unter dem Einfluss des Wassers nach einander verlaufender chemischer Prozesse, welche darstellbare Verbindungen betreffen, bedingt ist und welche zuerst in einer Oxydation, dann einer darauf folgenden Umsetzung und einer schliesslichen Zersetzung der gebildeten Producte bestehen.

Darnach ist es nicht minder wahrscheinlich, dass durch eine genaue Untersuchung auch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung auf ein ähnliches nachweisbares chem. Geschehen zurückgeführt werden kann. Einen Versuch dazu hat Schöne bereits gemacht<sup>2)</sup>. Und so wird es schliesslich auch gelingen das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes als ein auf rein chemische Wechselwirkung beruhendes, zu begreifen.

Dieses seither unerklärliche Verhalten des leicht zersetzbaren, in Wasser löslichen Wasserstoffsuperoxydes war es wohl auch mit, welches zu der Meinung beigetragen hat, die Constitution desselben müsse eine besondere, von der der anderen Superoxyde abweichende sein. Man übersah dabei indess, dass das beständige aber in Wasser unlösliche Baryumsuperoxyd dieses besondere Verhalten nicht zeigt und hätte also von der Constitution des Baryumsuperoxyds aus, auf die Constitution des Wasserstoffsuperoxyds schliessen sollen, anstatt umgekehrt zu verfahren und eine für das Wasserstoffsuperoxyd ersonnene besondere Constitution auf das Baryumsuperoxyd zu übertragen.

Fassen wir nun das Resultat dieser das thatsächliche Verhalten der Supersulfide und Superoxyde vergleichenden Betrachtung kurz zusammen, so ergibt sich, dass, mit Ausnahme der unter 5. aufgeführten eigenthümlichen Zersetzungen des Wasserstoffsuperoxydes deren Zurückführung auf chemische Vorgänge bekannter

---

1) *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, Bd. 192, p. 257 u. Bd. 193, p. 244.

2) *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, Bd. 195, p. 251.

Art bis jetzt noch nicht allseitig gelungen ist, aber sehr wahrscheinlich gelingen wird,

keine einzige Thatsache existirt, welche einen wesentlichen Unterschied im Verhalten des Wasserstoffsperoxydes und der übrigen Metallsperoxyde begründet und dass die Alkali- und Alkali-Erd-Speroxyde ihrem Verhalten nach den andern Superoxyden durchaus entsprechen.

Dadurch rechtfertigt sich also thatsächlich die Meinung, dass die Constitution der Superoxyde und Supersulfide der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden als eine mit den Superoxyden und Supersulfiden der übrigen Elemente analoge sein, in ihnen also auch der Schwefel resp. Sauerstoff nicht unter sich verbunden, sondern mit seinen beiden Affinitäten dem anderen Element gegenüber wirksam sein müsse. Die Maxivalenz des Kaliums und Natriums ergiebt sich dann aber = fünf, die des Baryums und Strontiums = zehn, da alle diese Metalle Pentasulfide ( $K^2S^5$  etc.,  $BaS^5$  etc.) zu bilden vermögen.

Vom Kalium und Natrium existiren ferner Wasserstoff- und Chlor-Verbindungen von der Formel:  $K^2H$ ;  $K^2Cl$  und  $Na^2H$ ;  $Na^2Cl$ . Diese Verbindungen sind völlig unerklärbar, wenn die Maxivalenz dieser Metalle = I ist. Ihre Existenz widerlegt daher direct die letztere Annahme.

Nach dem im Vorhergehenden gegebenen Vergleich seines thatsächlichen Verhaltens muss also auch das Wasserstoff-Speroxyd resp. Wasserstoff-Supersulfid den Alkali-Polyoxyden resp. Polysulfiden analog constituirt betrachtet werden. Die Berechtigung eines Analogieschlusses zwischen Wasserstoff und den Alkalimetallen ist niemals bestritten worden. Man hat stets den Wasserstoff und die Alkalimetalle als sehr ähnliche Elemente bezeichnet, ja sogar die metallische Natur des Wasserstoffes auf Grund dieses analogen Verhaltens behauptet. Man hat ja eben deshalb auch die Polyoxyde und die Polysulfide der Alkali- und Alkalierd-Metalle anders als die entsprechenden Oxyde und Sulfide der übrigen Elemente constituirt betrachtet. Da sich nun aber aus dem thatsächlichen Verhalten dieser Verbindungen, welches nicht erst seit letzter Zeit bekannt ist, ein Grund für ihre Constitutionsverschiedenheit nicht herleiten lässt, so müssen es Betrachtungen theoretischer Art gewesen sein, welche dazu führten den Satz aufzustellen:

der Wasserstoff ist in allen seinen Verbindungen einzig und allein monovalent,  
oder mit anderen Worten:

die Maxivalenz des Wasserstoffs ist = I.

Welche Art von Betrachtungen kann man aber zu diesem Zwecke anstellen? Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieselben mit den Ansichten über die Valenz der Elemente in engem Zusammenhange stehen müssen.

Man kann unter dem chemischen Werth oder der Valenz eines Elementes zweierlei verstehen:

einmal die jeweilige Anzahl chemischer Kräftewirkungen, welche ein Mischungsgewicht eines Elementes äussert; und

sodann die höchste Anzahl chemischer Kräftewirkungen, welche ein Mischungsgewicht eines Elementes überhaupt zu äussern vermag.

Beide Definitionen schliessen einander nicht aus. Die erstere, welche nur die jeweilige chemische Thätigkeit eines Elementes ausdrückt, ist ein specieller Fall von der zweiten, welche die chemische Gesamthätigkeit des Elementes umfasst. Die der letzteren Definition entsprechende Zahl allein muss als die wahre oder „absolute Valenz“ des Elementes, als der wahre, weil ganze chemische Wirkungswerth desselben bezeichnet werden, gegenüber der der ersten Definition entsprechenden Zahl, welche als „partielle Valenz“ zu bezeichnen wäre. Dass ein Mischungsgewicht eines Elementes mit dieser seiner chemischen Gesamthätigkeit, der absoluten Valenz oder „Maxivalenz“ sich nur andern Elementen gegenüber in Wirksamkeit befinden kann, ist möglich, aber nicht nothwendig; es kann auch nur mit seines Gleichen oder mit diesem und mit andern Elementen zugleich in chemischer Action sich befinden. Ebensovienig ist es nothwendig, dass die einzelnen chemischen Kräfte, womit es wirkt, unter sich gleich sind, sie können ebensogut unter sich verschieden und zwar so verschieden sein, als die Verschiedenheit derjenigen Kräfte von Elementen ist, welche einen sogenannten chemischen Gegensatz bilden. Mit anderen Worten, ein Theil der Kräfte eines Elementes kann gewissen Elementen gegenüber eine Wirksamkeit äussern, die es andern Elementen gegenüber nicht zu äussern braucht.

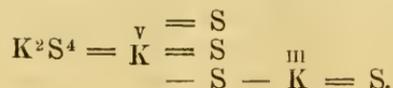
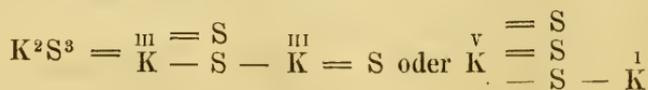
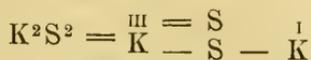
Berücksichtigt man diese verschiedenen Möglichkeiten, so erscheint es durchaus begrifflich, wenn ein Element sich nur mit gewissen Elementen in mehreren Verbindungsverhältnissen vereinigt, mit andern aber nur Verbindungen nach einem Verbin-

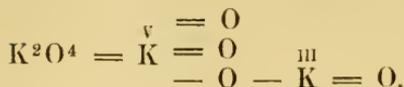
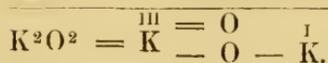
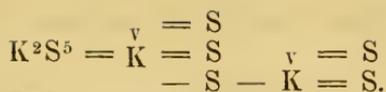
dungsverhältniss eingeht. So kann es z. B. eine grössere Anzahl von Oxydations- oder Schwefelungs-Stufen für ein Element geben, als Verbindungsstufen desselben mit den Halogenen oder dem Wasserstoff. Dieser letztere Fall ist in der That sehr häufig, denn er findet sich bei den folgenden Elementen: S; Se; Te; N; P; As; Cr; Fe; Co; Ni; Mn; Cu; Pb; Ag; Bi; ferner: K; Na; Ba; Sr; Ca und H. Da uns das Verhalten eines Elementes aber nicht *a priori* bekannt ist, wir dasselbe vielmehr erst aus seinem gesammten chemischen Verhalten ableiten müssen, so liefert dieses Verhalten das einzige Material, welches wir einer vorurtheilsfreien Prüfung zu unterwerfen haben, um die „Maxivalenz“ des Elementes festzustellen. Eine solche Prüfung aber führt, wie wir oben gesehen haben dazu, bei dem Kalium und Natrium die Maxivalenz dieser Metalle nicht gleich eins, sondern mindestens gleich fünf und bei dem Baryum, Strontium und Calcium die Maxivalenz nicht gleich zwei, sondern mindestens gleich zehn zu setzen. Sie nöthigt ferner dazu die Maxivalenz auch des Wasserstoffs grösser als eins, nämlich mindestens gleich drei oder vielleicht gar mindestens gleich fünf anzunehmen.

So sehen wir also, dass weder aus dem Begriff der Valenz, noch aus der Art und Weise sie abzuleiten ein Beweis für den Satz: „der Wasserstoff ist einzig und allein monovalent“, hergeleitet werden kann.

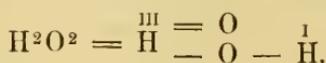
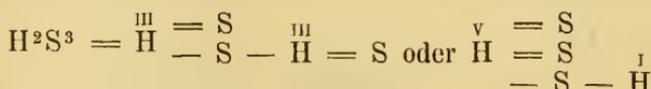
Welcher Art die Thätigkeit derjenigen chemischen Kräfte ist, welche ein Element andern Elementen gegenüber nicht äussert, d. h., wenn es sich in dem Fall befindet, dass es nur mit „partieller Valenz“ wirkt, darüber fehlen uns zur Zeit noch die näheren Kenntnisse. Jedenfalls werden wir uns aber diese Kräfte nicht als schlummernde oder „ungesättigte“, sondern als unter sich in Wechselwirkung befindlich zu denken haben.

Unter Annahme der Maxivalenz V und der partiellen Valenzen III und I für Kalium und Natrium resp. Wasserstoff, erhalten die Supersulfide und Superoxyde dieser Elemente die folgenden Formeln:

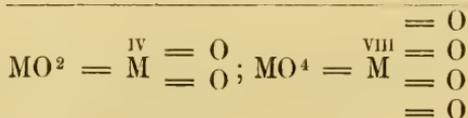
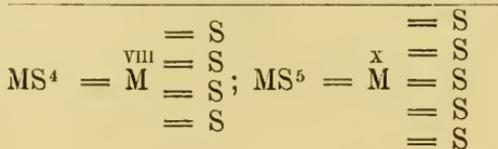
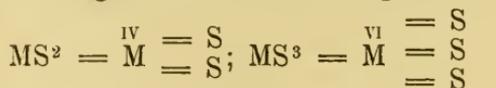




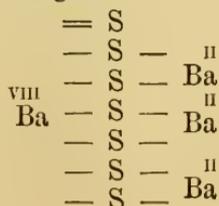
Analoge Formeln kommen den entsprechenden Verbindungen des Natriums zu.



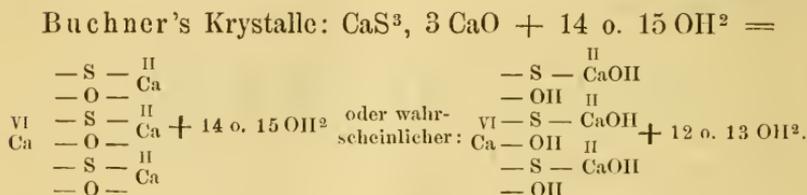
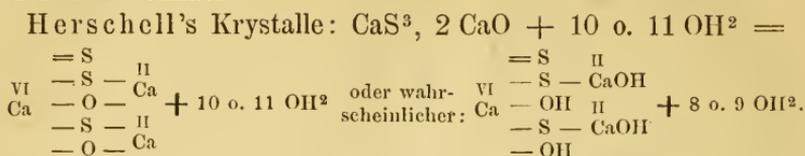
Unter Annahme der Maxivalenz: X, und der partiellen Valenzen: VIII, VI, IV und II für Baryum, Strontium und Calcium erhalten die Supersulfide und Superoxyde dieser Elemente Formeln, welche folgendem allgemeinen Schema entsprechen:



Die vom Baryum bekannte Verbindung:  $Ba^4S^7$ , welche aus einer Lösung von Baryumtrisulfid in Wasser neben Baryummonosulfid und Baryumtetrasulfid krystallisirt und also wohl als eine Verbindung dieser beiden ( $Ba^4S^7 = BaS^4 + 3BaS$ ) zu betrachten ist, ist dann nach folgender Weise constituirt:



Den Calciumoxysulfiden endlich würden dann folgende Formeln zukommen:



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft](#)

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: [NF\\_6\\_Supp\\_I](#)

Autor(en)/Author(s): Geuther A.

Artikel/Article: [Ueber die Calciumoxysulfide und über die Constitution der Polysulfide und Polyoxyde der Alkali- und Alkali-Erd-Metalle. 101-132](#)