**XI. Ueber eine neue Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium;
von R. Schneider.**

Bekanntlich enthält die bei der Darstellung des Zinnober auf nassem Wege (nach Kirchhoff's Verfahren) vom Zinnober getrennte kalische Flüssigkeit viel Quecksilber aufgelöst und giebt, wenn sie in einer Retorte abgedampft wird, zunächst einen Krystallanschuß von unterschwefligsaurem Kali, zuletzt eine aus farblosen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse. Die Zusammensetzung dieser letzteren ist nach Brunner¹⁾ durch die Formel $\text{KS, HgS} + 5 \text{HO}$ ausgedrückt.

Diese Formel verlangt:

18,13 Proc. Kalium

7,40 „ Schwefel

46,45 „ Quecksilber

7,40 „ Schwefel

20,82 „ Wasser

100,00.

Brunner fand:

18,26 Proc. Kalium

7,08 „ Schwefel

54,28 „ Schwefel-
quecksilber

Dieselbe Verbindung wird erhalten bei der Behandlung von schwarzem Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Auflösung von Schwefelkalium und Abdampfen der Lösung bei gelinder Wärme.

Dieses Sulfosalz ist ausgezeichnet durch einen sehr geringen Grad von Beständigkeit. Mit Wasser übergossen wird es sofort unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt; schon beim Liegen an der Luft schwärzt es sich oberflächlich in Folge der Feuchtigkeits-Anziehung; dabei verbreitet es einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Unter einer Kalilösung von nicht zu geringer Concentration kann es indeß lange Zeit aufbewahrt werden, ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden.

1) Diese Annalen Bd. 15, S. 596.

Einem auf diese Weise in einem luftdicht verschlossenen Gefäße mehrere Jahre aufbewahrten Präparate fanden sich zahlreiche, hell olivengrüne, lebhaft perlmutterglänzende Krystallblättchen beigemengt, die sich besonders auf dem Boden des Gefäßes in nicht unbedeutender Menge angesammelt hatten. Da diese Krystalle sich als eine bis jetzt unbekannte Verbindung ankündigten, so wurde auf eine nähere Untersuchung derselben eingegangen.

Dieselben ließen sich von dem grössten Theile des farblosen Sulfosalzes, mit dem sie vermengt waren, durch Schlämmen trennen; wurde nämlich die ganze Krystallmasse in der kalischen Flüssigkeit, unter der sie aufbewahrt wurde, durch vorsichtiges Schütteln suspendirt, so senkten sich die grünen Blättchen zuerst zu Boden und es konnte mit der Flüssigkeit ein großer Theil der farblosen Krystalle abgossen werden. Von dem kleinen Rest des farblosen Sulfosalzes, der auch nach wiederholtem Schlämmen den blättrigen Krystallen noch beigemengt war, ließen sich diese durch schwaches Erwärmen mit einem Theil der kalischen Flüssigkeit, die beim Schlämmen gedient hatte, trennen; die farblosen Krystalle lösten sich dabei auf, während die grünen Krystallblättchen ungelöst blieben. Diese letzteren wurden, nachdem die warme kalische Lösung davon abgossen war, schnell auf Fließpapier gebracht und so lange zwischen neuen Lagen Fließpapier stark abgepresst, bis dieses durchaus nicht mehr genäßt wurde.

Da diese Krystalle bei der Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber sofort zersetzt werden, so hat sich die Reinigung derselben für den Zweck der Analyse auf dieses einfache Abpressen zwischen Fließpapier beschränken müssen.

Behufs der Analyse wurde die Substanz im Kolben mit starkem Chlorwasser übergossen und die Wirkung dieses durch häufiges Umschwenken des Kolbens unterstützt. Nachdem die Flüssigkeit entfärbt war, wurde die Luft im Kolben durch Chlorgas verdrängt, der Kolben lose verschlossen und wieder abgewartet, bis das Chlor vollständig ab-

sorbirt war. So wurde mit dem Einleiten des Chlorgases fortgefahren, bis die Verbindung vollständig zersetzt und nur noch eine geringe Menge Schwefel von rein gelber Farbe ungelöst war. Dieser zurückbleibende Schwefel wurde abfiltrirt und aus dem vom überschüssigen Chlor befreiten Filtrate zunächst die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Aus der vom überschüssigen Baryt (durch SO_3) befreiten Flüssigkeit wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und endlich aus dem Filtrat das schwefelsaure Kali wie gewöhnlich abgeschieden.

Aus 1,120 Grm. Substanz wurden auf diese Weise erhalten 0,027 Grm. Schwefel in Substanz, 1,138 Grm. schwefelsaurer Baryt, 0,920 Grm. Schwefelquecksilber (nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um beigemengten Schwefel zu entfernen) und 0,326 Grm. schwefelsaures Kali.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $\text{KS}, 2\text{HgS}$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt

	Berechnet:	Gefunden:
K = 39,13	13,63 Proc.	13,07
2Hg = 200,00	69,65 "	70,80
3S = 48,00	16,72 "	16,30
<hr/> 287,13	<hr/> 100,00	<hr/> 100,17.

Dafs die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen nicht gröfser ist, wird man mit Rücksicht auf die oben angedeuteten Schwierigkeiten, die sich der Reinigung des Salzes entgegenstellen, erklärlich finden. Uebrigens schliessen die erhaltenen Zahlen hinsichtlich der Zulässigkeit der angegebenen Formel jeden Zweifel aus.

Die Krystalle der neuen Verbindung stellen sich unter dem Mikroskop als dünne, mit dunkelgelber Farbe durchscheinende Blätter dar, die allem Anschein nach dem rhombischen System angehören, die aber gewöhnlich durch Abstumpfung zweier Seitenkanten als dünne sechseitige Tafeln erscheinen. Gegen Wasser verhalten sie sich dem

farblosen Sulfosalze von Brunner ganz ähnlich, wie dieses werden sie beim Uebergießen mit Wasser sofort zersetzt unter Auflösung von Schwefelkalium und Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber, das die Gestalt und den Glanz der ursprünglichen Krystalle beibehält. Auch beim Uebergießen mit Salzsäure von mäßiger Concentration zersetzen sie sich sofort, indem schwarzes Schwefelquecksilber ausgeschieden und Schwefelwasserstoff (aus dem Schwefelkalium) entwickelt wird. Ganz ebenso verhalten sie sich gegen Salpetersäure.

Bei der Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit bleibt die Verbindung in der Kälte unverändert; beim Erwärmen mit Ammoniak schwärzt sie sich durch Ausscheidung von Schwefelquecksilber. Aehnlich wie Ammoniak wirkt Kalilösung: nur in der Wärme, nicht in der Kälte findet Zersetzung statt und deshalb kann die Verbindung auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Kalilösung lange Zeit unverändert aufbewahrt werden.

Durch Chlorgas wird das neue Sulfosalz unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorkalium und Quecksilberchlorid leicht und vollständig zersetzt. Uebergießt man dasselbe mit starkem Chlorwasser oder mit einem Gemisch aus chlorsaurem Kali und Salzsäure, so findet gleichfalls sofort Zersetzung statt, wobei der größte Theil des Schwefels ausgeschieden, ein kleinerer Theil zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Verbindung vorübergehend zu einer schmutzig braunen Masse; bei stärkerem Erhitzen sublimirt etwas Quecksilber, dann schwarzes Schwefelquecksilber und der Rückstand, der nun aus einem Polysulfuret des Kaliums zu bestehen scheint, nimmt beim Erkalten eine gelbbraune Farbe an.

Nach diesem Allen besitzt die Verbindung einen nur geringen Grad von Beständigkeit und ist zum Zerfallen in ihre näheren Bestandtheile außerordentlich geneigt.

Wie die Bildung derselben stattgefunden habe, darüber können vorläufig nur Vermuthungen aufgestellt werden.

Man könnte sie entstanden denken durch Zerfallen des krystallisirten Sulfosalzes von Brunner etwa nach einer der beiden folgenden Gleichungen:

Es fehlt mir bis jetzt an jedem sicheren experimentellen Anhalt, um entscheiden zu können, ob überhaupt eine dieser beiden Zersetzungsgleichungen Gültigkeit habe, und welcher von beiden der Vorzug einzuräumen sey. Auch bin ich trotz wiederholter Versuche für jetzt außer Stande, eine Methode anzugeben, nach der diese Verbindung willkürlich hervorgebracht werden könnte; die Zeit scheint bei ihrer Bildung ein wesentlicher Factor zu seyn.

Berlin, im März 1866.

XII. Ueber die krystallisirte Chromsäure; von C. Rammelsberg.

Die auf bekannte Art dargestellte krystallisirte Chromsäure gilt allgemein als das Anhydrid, wiewohl keine Analyse vorliegt. Bloss Schrötter fand ¹⁾ in der nach Fritzsche dargestellten unreinen Säure 6,77 Proc. Kali und 0,71 Schwefelsäure neben 92,13 Chromsäure, mithin 1,54 schwefelsaures und 12,26 einfach chromsaures Kali.

Dagegen behaupten Pélouze und Frémy ²⁾, daß die in orangefarbigem Oblongoctaëdern krystallisirte Säure Wasser enthalte, welches sie erst bei der Temperatur verliere, bei welcher sie in Chromoxyd und Sauerstoff zerfällt. Ja nach Naquet ³⁾ ist das Anhydrid der Säure ganz unbekannt, und die Krystalle stellen letztere H^2CrO^4 ($\text{Cr} = 52$) dar.

Letzteres ist jedenfalls eine ungegründete Angabe.

1) Diese Ann. Bd. 59, S. 616.

2) *Traité de Chimie général, II. Edit., T. II, p. 553.*

3) *Principes de Chimie p. 263.*