der Orthostellung zum Hydroxyl andere Atomgruppen enthalten, in dieselben daher kein NO_2 eintreten lassen. Vielleicht wäre hierzu das meta-Kresol geeignet, dessen Nitroproducte jedoch noch nicht genügend untersucht sind.

Existirt ein Mono-para-nitro-metakresol und sollte es gelingen, den sich von ihm ableitenden Phosphorsäureester als beständigen, dem Tri-para-nitrotriphenylphosphat ähnlichen Körper darzustellen, so wäre ein neuer Beweis für die ausgesprochene Ansicht gewonnen.

Wir wären dann auf Grund der Atomverkettung, deren Erkenntniß ja das Hauptziel der modernen organischen Chemie ist, zu einer interessanten Gesetzmäßigkeit gelangt.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium
zu Jena.

XVII. Untersuchungen über Schwefelverbindungen.

(Eingelaufen den 14. Februar 1884.)

VII. Ueber die Calciumoxysulfide;

von A. Geuther.

Zu den merkwürdigsten Oxysulfiden gehören die Calciumoxysulfide, weil sie nicht wie die übrigen Verbindungen dieser Art, also wie das Kohlenoxysulfid COS , das Uranoxysulfid $\text{U}_2\text{O}_2\text{S}$, das Manganoxysulfid Mn_2OS , die Vanadinoxysulfide $\text{V}_2\text{O}_2\text{S}_2$ und $\text{V}_2\text{O}_3\text{S}_3$ 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-Sulfids* 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 Valenzgröfse des Calciums ermöglichten, waren es, die mich zum Studium derselben veranlafsten.

Ich habe zunächst Herrn Dr. Böttger, bei Gelegenheit seiner Untersuchung „über die Polysulfide des Natriums“, und sodann Herrn Hercher veranlafst, 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 äufseren Ansehen, — sie stellen orange-farbene prismatische Krystalle dar — und bei nahezu gleichem Gehalt an Calcium und Wasser, wesentlich dadurch unterscheiden, dafs der Schwefelgehalt der einen etwa 22 pC., der Schwefelgehalt der anderen aber nur etwa 17 pC. 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*) untersucht worden. Derselbe stellte für die erstere Art die Formel $3 \text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$ und für die zweite Art die Formel $4 \text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 + 18 \text{H}_2\text{O}$ auf. H. Rose hatte der letzteren Art die Formel $5 \text{CaO} \cdot \text{CaS}_5 + 20 \text{H}_2\text{O}$ beigelegt. Schöne stützt seine Formeln theils auf seine Analysen, vorzüglich auf das Gewichtsverhältnifs des bei Zersetzung dieser Oxysulfide durch Säuren als Schwefelwasserstoff entwickelten Schwefels (Sh) zu dem präcipitirten Schwefel (S), welches Verhältnifs er bei den von

*) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 77.

ihm untersuchten Krystallen wie 1 : 2,87 resp. wie 1 : 2,80, d. i. *nahezu* wie 1 : 3 fand und endlich auf die Voraussetzung, daß das Calcium, von welchem bis jetzt kein einziges Polysulfid im festen Zustand erhalten werden konnte, sich dem Baryum und Strontium analog zeigen und wie diese Metalle das aus wässeriger Lösung einzig und allein krystallisierende Polysulfid, nämlich das *Tetrasulfid*, bilden würde *).

Schöne benutzte zur Darstellung der *ersten* 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 eingelegiem 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 abgegossen war, „sehr sorgfältig gesammelt, mit *kaltem Wasser etwas abgespült* und schnell im Vacuum über 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 eingeleigten Kalkhydrats einen anderen beliebigen pulverförmigen Körper anwende; eine Meinung, die

*) Pogg. Ann. Bd. **112**, S. 193 und 215 und Bd. **117**, S. 58. Das Baryum nur bildet noch eine aus wässeriger Lösung krystallisierende andere Polysulfidverbindung $\text{Ba}_4\text{S}_7 + 25 \text{H}_2\text{O}$ (richtiger wohl $24 \text{H}_2\text{O}$), welche aber als eine krystallwasserhaltige Verbindung von Monosulfid mit Tetrasulfid = $\text{BaS} + \text{BaS}_4$ betrachtet werden kann.

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 „schloß eine große Menge orangegelber prismatischer Krystalle an, besonders auf dem Kalkhydrat, letztere leider so, *dals nur ein kleiner Theil ohne Verunreinigung zu gewinnen war.*“

1) Untersuchung von Herschell's Krystallen.

Ihre Darstellung gelingt ohne Schwierigkeit auf folgende Weise :

50 g Schwefelblumen werden mit 100 g Kalkhydrat und 2 Kilo Wasser in einem eisernen Topf, welcher mit einer leeren, seine Oeffnung gut verschließenden Porcellanschale bedeckt ist, *sechs Stunden lang* *) gekocht; man dampft dann rasch bis zu *ein Viertheil* des ursprünglichen Volumens ein, filtrirt heiß in eine verschließbare Kochflasche und läßt die Flüssigkeit, welche die Flasche bis zum Hals erfüllen muß, *gut verkorkt* **) 8 bis 14 Tage an einem kühlen Ort oder

*) Bei einer kürzeren Dauer des Kochens erhält man weniger Krystalle, die Flüssigkeit sieht auch dann immer etwas dunkler aus.

**) Sonst mischt sich ihnen durch Oxydation der Lösung entstehender Schwefel bei.

bei Winterkälte stehen. In dem Maße, wie die Krystalle sich abscheiden, wird die braungelbe Farbe der Flüssigkeit etwas heller. Die Mutterlauge wird nun zum größten Theil abgessen, die losgemachten Krystalle mit ihr herausgespült und, *ohne daß 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 ziehende Farbe. Sie sind sehr zerbrechlich und werden beim Abpressen deshalb 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 giebt 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 Abschei-

dung von braungelbem weichen Schwefel. Mit concentrirter Salzsäure übergossen liefern sie ohne bedeutende Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast farbloses Wasserstoffsupersulfid. Beim Erhitzen auf 100° geben sie Wasser und Schwefelwasserstoff ab. Im Röhrchen erhitzt geschieht zunächst dasselbe, beim stärkeren Erhitzen werden sie unter Schwefelsublimation weifs, der im Wasser fast unlösliche Rückstand reagirt alkalisch, löst sich in Salzsäure unter geringer Schwefelabscheidung (Opalisiren der Flüssigkeit) und läfst nur wenig Schwefelsäure nachweisen.

Schöne wandte zu seinen Analysen nur auf Kalkhydrat aufgewachsene Krystalle an, welche sich bildeten, als er das durch Kochen von Kalkhydrat erhaltene möglichst heifse Filtrat „auf Kalkhydrat stehen liefs.“ „Die auf dem Bodensatz freistehenden Krystallnadeln wurden, nachdem die Flüssigkeit abgegossen war, sehr sorgfältig gesammelt, mit kaltem Wasser etwas abgespült und schnell im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.“ Es gelang ihm, als er „immer so grofse 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 g.

Er fand im Mittel von drei Analysen 29,2 pC. Calcium und 22,4 pC. Schwefel und das Verhältnifs des als Schwefelwasserstoff entwickelten Schwefels (Sh) zu dem, welcher als solcher abgeschieden wurde (S), wie 1 : 2,87.

Schöne giebt nirgends an, dafs er beim Stehen einer wie oben gewonnenen Calciumpolysulfidlösung aufser 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 dafs Kalkhydrattheilchen sich ihnen beimischten, hat Schöne nicht näher angegeben, ebensowenig wie die Entfernung der Krystalle aus dem, jedenfalls verschließbaren, also enghalsigen Gefäß geschah. Sodann wurden sie mit Wasser abgespült, obwohl Schöne selbst sagt, es sei „falsch“, wenn Herschell angebe, dafs 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 abgespült zu werden, zwischen Fließpapier gepreßt wurden. In manchen Fällen war etwas, in anderen fast gar kein Schwefel mitentstanden.

Herr Dr. Böttger erhielt bei vier Analysen folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	im Mittel
Schwefel *)	—	—	—	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 **) ist 1 : 0,85.

*) Zur Schwefelbestimmung wurden die Krystalle mit Chlorwasser oxydirt.

**) Ca = 40.

Herr Hercher erhielt, als er in einer angewogenen Menge frisch bereiteter Substanz den Schwefel und das Calcium bestimmte, auf 0,2068 g Schwefel 0,2223 g Calcium, was einem Mischungsgewichtsverhältnifs von 1 : 0,86 entspricht.

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

Das Verhältnifs der Mischungsgewichte von Schwefel und 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, dafs er die Krystalle in einem Kolben mit Salzsäure zersetzte, den Schwefelwasserstoff in einem durch Kalilauge gewaschenen Wasserstoffstrom in vorgelegte Lösung von essigsaurem 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 g Substanz 0,0412 = 5,63 pC. als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefel und 0,118 = 16,13 pC. zurückgebliebenen Schwefel, im Ganzen 0,1592 = 21,76 pC.

Diese Mengen verhalten sich wie 1 : 2,87 oder richtiger wie 1 : 2,864. Schöne setzt dieses Verhältnifs = 1 : 3, er glaubt sich dazu durch Folgendes berechtigt : „Berücksichtigt man“, sagt er, „was entschieden der Fall ist, dafs mit dem gewöhnlichen Schwefelwasserstoff etwas Wasserstoffpolysulfid mit übergerissen wird, so ist es erklärlich, dafs von dem freien Schwefel ein etwas 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 statthab, wie denn auch in der That weniger gefunden ist, als in Analyse I*) und als die theoretische Berechnung erfordert.“ Schöne hatte in Analyse I gefunden 23,06 pC. Schwefel und 28,84 pC. Calcium und in der letzten Analyse 21,76 pC. Schwefel und 29,35 pC. 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 pC. und für das Calcium 0,5 pC. 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 *auscheidenden 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 Herrn 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 (concentrirte 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

*) Hier wurde die Gesamtschwefelmenge durch Oxydation mit Chlorwasser bestimmt.

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 Proberröhrchen ausfließen gelassen, die Krystalle lösten sich in ihr unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel resp. Bildung von Wasserstoffsupsulfid. Das Rohr wurde 4 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, nach welcher Zeit der Schwefel sich zu einzelnen gelben Kügelchen vereinigt hatte und ganz fest geworden war; das mitentstandene Wasserstoffsupsulfid 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 wässerige 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 g Krystalle gaben 0,1032 = 16,1 pC. ausgeschiedenen Schwefel und 0,2459 Calciumoxyd, entspr. 0,1774 = 27,6 pC. 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 pC., mit der von Schöne gefundenen Menge 16,13 pC. überein, aber nicht in ihrem Verhältniss zur gefundenen Calciummenge. Schöne fand auf 16,13 pC. ausgeschiedenen Schwefel 29,35 pC. 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 Schwefels, 16,1 pC., mit der Gesamtmenge von Schwefel, welche früher Böttger und Hercher in auf dieselbe Weise dargestellten Krystallen gefunden haben, nämlich 23,1 pC., 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 Kohlendioxidgas vollständig gefüllt*, da die beim vorigen Versuch im Rohr befindliche atmosphärische 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 g reine und völlig abgepreßte orangefarbene Krystalle schieden mit Salzsäure im Rohr ab 0,0559 = 14,6 pC. Schwefel und gaben 0,1469 g Calciumoxyd, entsprechend 0,10492 = 27,5 pC. Calcium.

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

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 Mischungsverhältniß von Schwefel und Calcium ist also = 1 : 1,04, ist also nahezu gleich eins.

II. a) 0,3424 g reiner und völlig abgepreßter, mehr strohfarbener Krystalle von der anderen Darstellung schieden mit Salz-

säure im Rohr ab 0,0500 Schwefel = 14,6 pC. und gaben 0,1337 Calciumoxyd, entspr. 0,0955 g = 27,8 pC. Calcium.

- b) 0,214 g derselben Krystalle hinterließen nach der gleichen Behandlung mit Chlorwasser 0,001 Schwefel, während aus der Lösung 0,3242 Baryumsulfat, entspr. 0,04462 Schwefel gefällt wurden. Die Gesamtmenge von Schwefel betrug also 0,04552 g = 21,3 pC.

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 Mischungsverhältniß vom Schwefel und Calcium ist wieder $1 : 1,04$, also nahezu gleich eins.

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

1. 0,4970 g frisch bereiteter trocknen gepresster Krystalle lieferten 0,2255 g = 45,5 pC. Wasser.

II. 0,3906 g in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glas längere Zeit aufbewahrt lieferten 0,1748 g = 44,8 pC. Wasser.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $3\text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, welche Schöne für die Krystalle aufgestellt hat und welche 29,35 pC. Ca; 23,19 pC. S; 8,33 pC. O und 39,13 pC. H_2O 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 verschlossenen Rohr erhaltenen abgeschiedenen Schwefelmengen leitet sich vielmehr für Herschell's Krystalle die Formel :

ab, welche verlangt :

	Berechnet für $\text{S}_3\text{Ca}_3\text{O}_2, 10 \text{ H}_2\text{O}$	Gefunden		Berechnet für $\text{S}_3\text{Ca}_3\text{O}_2, 11 \text{ H}_2\text{O}$
		I.	II.	
S	22,4	21,1	21,3	21,6
Ca	28,0	27,5	27,8	26,9
O	7,5	—	—	7,1
H_2O	42,1	—	45,5	44,8
	100,0			100,0.
	Berechnet	Gefunden		Berechnet
		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.
Schöne fand im Mittel		{	S 22,41	Sh 5,63
			Ca 29,20	S 16,13
		21,76.		

Die sich aus dem Vorhergehenden ergebende Thatsache, dafs in Herschell's Krystallen kein Calciumtetrasulfid, sondern *Calciumtrisulfid* neben Calciumoxyd enthalten ist, stimmt völlig mit dem oben angeführten Verhalten dieser Krystalle gegen concentrirte Salzsäure überein, wobei sie ohne beson-

dere Schwefelwasserstoffentwicklung sich lösen, unter Bildung von fast farblosen Tropfen von Wasserstoffsupsulfid. Dieses durch Auswechslung des Calciums gegen eine äquivalente Menge Wasserstoff entstehende Wasserstoffsupsulfid würde H_2S_3 sein, d. h. dasselbe, welches A. W. Hofmann mit Strychnin zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt erhielt, als er eine weingeistige Strychninlösung mit einer weingeistigen Ammoniumpolysulfidlösung vermischte, und welches aus jener Strychninverbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, H_2S_3 bei der Zersetzung mit Schwefelsäure in farblosen durchsichtigen Oeltropfen abgeschieden wurde.

Mit den hier aufgestellten Formeln sind die analytischen Resultate, welche Böttger und Hercher erhielten, nicht wohl in Einklang zu bringen. Böttger erhielt auch einmal 27,9 pC. Calcium, bei drei anderen Analysen aber 23,4 und 24,4 pC. davon, im Mittel 24,1 pC.; daneben 23,5 pC. Schwefel. Hercher erhielt 24,1 pC. Calcium und 22,7 pC. Schwefel. Es ist nicht wohl möglich, dass diese Abweichungen im Schwefel- und Calciumgehalt durch eine Verunreinigung der Krystalle von beigemengtem Schwefel herrühren, sonst müßte ein viel höherer Schwefelgehalt gefunden worden sein, wohl aber davon, dass Calciumtrisulfid und Calciumoxyd sich unter einander nicht bloß nach einem, sondern nach mehreren Verhältnissen zu im Aeufseren ähnlichen, vielleicht isomorphen Krystallen von fast gleichem Verhalten verbinden können. So würde z. B. mit den zuletzt angeführten Resultaten die Formel :

nahe übereinstimmen, wie folgende Berechnung zeigt :

	Berechnet für $S_8Ca_8O_8, 20 H_2O$	Gefunden		Berechnet für $S_8Ca_8O_8, 22 H_2O$
		Böttger (im Mittel)	Herschell	
S	24,0	24,1	24,1	22,9
Ca	25,0	23,5	22,7	23,9
O	6,0	—	—	5,7
H_2O	45,0	—	—	47,5
	100,0			100,0

Ob dem so ist, muß dahin gestellt bleiben, obwohl die Existenz einer von Herschell's Krystallen wirklich in der Zusammensetzung verschiedenen, im Aeußeren 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 vier Analysen 16,99 pC.

Schwefel und 28,47 pC. Calcium und als Mittel von zwei Analysen 45,25 pC. Wasser. Das Verhältniß des 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 pC. Schwefel und im Mittel von zwei Analysen 28,98 pC. Calcium und 44,02 pC. Wasser.

Schöne stellt für sie die Formel $4\text{CaO} \cdot \text{CaS}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ auf, welche verlangt 17,9 pC. Schwefel, 27,9 pC. Calcium und 45,3 pC. Wasser.

Nimmt man in diesen Krystallen dieselbe Calciumpoly-sulfidverbindung 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 :

	Berechnet für $\text{S}_3\text{Ca}_4\text{O}_8, 14\text{H}_2\text{O}$	Schöne fand im Mittel		Berechnet für $\text{S}_2\text{Ca}_4\text{O}_8, 15\text{H}_2\text{O}$
		a.	b.	
S	17,3	16,99	16,57	16,7
Ca	28,8	28,47	28,98	27,9
O	8,6	—	—	8,4
H ₂ O	45,3	45,27	44,02	47,0
	100,0			100,0

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 also folgende Reihe schwerlöslicher Verbindungen des Calciumtrisulfids mit Calciumoxyd :

Es ist hier wohl der Ort, noch einmal ausführlicher und im Zusammenhang auf die Begründung der Auffassung 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 aufwachsen liefs, Kalkhydrat und durch allmähliche Oxydation der Lösung sich ausscheidenden Schwefel, von dem er gar nichts erwähnt, beigemischt enthalten mußten, ist wiederholt angeführt worden und leicht begreiflich. Die Resultate seiner Analysen, welche zuviel Schwefel und zuviel Calcium ergaben, zeigen dies 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 Strontiumpolysulfidlösung 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* Versuch 1 Mgt. Calciummonosulfid (9 g) mit 1 Mgt. Schwefel (4 g), in einem *zweiten* Versuch 1 Mgt. Calciummonosulfid (9 g) mit 2 Mgtn. Schwefel (8 g) und in einem *dritten* Versuch 1 Mgt. Calciummonosulfid (9 g), mit 3 Mgtn. Schwefel (12 g). Im ersten Versuch wurde die Lösung „auf etwa 150 bis 200 cbcm“, im zweiten Versuch „auf etwa 300 cbcm“, und im dritten Versuch „auf 250 cbcm concentrirt“.

Im *ersten* Versuch wurde beobachtet der Weggang sehr bedeutender Mengen von Schwefelwasserstoff während des Kochens und die Bildung eines etwas grünlich gefärbten Rückstands in der *hellgelben* Flüssigkeit, welcher, bis die Flüssig-

keit farblos war, ausgewaschen, 3,54 g wog und aus „Kalkhydrat mit sehr geringen Mengen von Schwefelcalcium und kohlen saurem Kalk“ bestand. Die Flüssigkeit entwickelte mit neutraler Mangansalzlösung Schwefelwasserstoff, enthielt also Calciumsulfhydrat.

Im zweiten Versuch wurde beobachtet das Auftreten eines schwächeren Geruchs nach Schwefelwasserstoff, eine intensivere Färbung der Flüssigkeit, ein Rückstand von 1,44 g 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 g, gegläht 0,10 g.“ In der Lösung ließen sich nur Spuren von Sulfhydrat 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 g; aus b) 1,54 g; aus c) 0 g.

Gefunden bei 1) 3,54 g; bei 2) 1,44 g; bei 3) 0,10 g.“

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 bis 200 cbcm, im zweiten Versuch auf 300 cbcm, im dritten Versuch auf 250 cbcm. Das macht eventuell Differenzen von 150 und 100 cbcm, d. h. einen Unterschied von einem Dritttheil bis ein Halb in der Concentration. Es war dieser Forderung um so mehr zu genügen, wenn man die gröfsere 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, dafs die Umsetzungen nach den von Schöne aufgestellten Gleichungen verlaufen. Bei Versuch 1 wiegt der Rückstand 0,55 g mehr, bei Versuch 2 dagegen 0,10 g weniger und bei Versuch 3 wieder 0,125 g mehr (Schöne nimmt hier das Gewicht des geglühten Rückstands 0,10 g 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 Calciumsulfhydrat in der Lösung ist *nicht* ein solches, wie es den obigen Gleichungen entspricht, denn auch im dritten Versuch entwickelte sich Schwefelwasserstoff und liefs sich Calciumsulfhydrat nachweisen. Die *Umsetzung*, welche beim Kochen von Calciummonosulfid mit Wasser und Schwefel vor sich geht, ist also *keine so einfache, wie die obigen Gleichungen ausdrücken*. Das ist nicht schwer einzusehen, wenn man einmal bedenkt, dafs 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, dafs auf vorhandenes Calciumhydroxyd der Schwefel beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Calciumpolysulfidlösung resp. Bildung von unter-

schwefligsaurem 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 Calciumtetrasulfid außer Augen gelassen. Da also eine ganze Anzahl von Einwirkungen, welche beim Kochen von Calciummonosulfid und Schwefel mit Wasser vor sich gehen, stattfinden, 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 Calciumtetrasulfids 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 zweiten Versuch angewandten Schwefels nicht, noch weniger genügt sie natürlich unter Annahme der Bildung von Calciumtetrasulfid, wie er es will:

Auf 6 Mgte. Calciummonosulfid sind also dann nicht bloß 12, sondern 13 Mgte. Schwefel zur Bildung nur von Trisulfid nöthig, aber zur Bildung von Tetrasulfid 18 Mgte. Schwefel. Also selbst, wenn nur Trisulfid entstand, war die im zweiten Versuch zugesetzte Menge von Schwefel zu gering,

es mußte deshalb 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 statt- hat, ganz außer Acht läßt.

3) Ueber das Strontiumoxysulfid.

Gay-Lussac *) bekam, als er eine Lösung von Schwefelstrontium an der Luft stehen liefs, *dunkelbraune* rhombo-
ëdrische Krystalle, die er für Zweifach-Schwefelstrontium hielt. Schöne **) stellte sie dar, indem er „wasserhaltiges Vier-
fach-Schwefelstrontium *an der Luft* so lange zerfließen liefs, als die dadurch entstandene Flüssigkeit noch nicht zu dünn-
flüssig wurde. Sie scheiden sich in dem Syrup als *rubinrothe* Rhomboëder dann neben anderen helleren Körpern (Oxy-
dationsproducten) 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 Zusammen-
setzung $\text{SrS}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ mit starkem Alkohol vermischte, die klare Flüssigkeit von dem schleimigen Niederschlag möglichst abgoß und in einem nur *unvollkommen verschlossenen* Gefäß stehen liefs.“

Die damit angestellten Analysen ergaben außer Stron-
tium, Schwefel und Wasser noch einen Verlust von im Mittel 3,13 pC.; Schöne nimmt diesen für einen der Verbindung
wesentlich zukommenden Sauerstoffgehalt an und legt in Folge davon derselben die Formel $\text{SrO}.\text{SrS}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ bei. Diese Formel setzt sich aber aus folgenden Theilen zusammen :

*) Ann. chim. phys. **114**, 362.

) Pogg. Ann. **111, 64.

Man kann also, wenn man $\frac{1}{3}$ Mgt. Wasser in den Krystallen weniger vorhanden annimmt als Schöne, was eine bessere Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Gewichtsmengen ergibt*), 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 Polysulfidlösungen, im letzteren Fall unter Abscheidung von Schwefel, das Dithionit dieser Metalle entsteht, so geschieht dies 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 allmählich 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 Oxy-sulfid ungewöhnlich ist, ferner aber vorzüglich durch ähnlich verunreinigte Verbindungen, welche Schöne**) beim Baryum erhielt, als er die Auflösung von auf trockenem Wege bereitetem Baryumtrisulfid verdunsten liess. Erst schieden sich Krystalle von BaS , $6\text{H}_2\text{O}$ und dann neben einander „orange-gelbe prismatische Krystalle“ und „tiefer roth gefärbte Krystallgruppen“ aus. Beide Arten ergaben bei der Analyse einen Verlust d. h. Sauerstoffgehalt, die ersteren im Mittel von

*) Nach Schöne's Formel, $\text{Sr}_2\text{OS}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, berechnen sich 32,76 pC. Strontium, 23,91 pC. Schwefel, 40,35 pC. Wasser und 2,98 pC. Sauerstoff, nach der Formel $\text{Sr}_2\text{O}_3\text{S}_{14} + 35\text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 33,1 pC. Strontium, 24,2 pC. Schwefel, 39,7 pC. Wasser und 3,0 pC. Sauerstoff. Schöne fand im Mittel 33,17 pC. Strontium, 25,15 pC. Schwefel und 38,55 pC. Wasser.

) Pogg. Ann. **112, 215 u. 224.

2,36 pC. und die letzteren im Mittel von 2,99 pC. 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 pC. und erst als die zweite Art der Krystalle von beigemengten „Nädelchen von unterschwefligsaurem Baryt“ befreit, aus Wasser im Vacuum umkrystallisirt worden war, ergab sich bei der Analyse kein Verlust mehr, sondern ein Ueberschufs im Mittel von 0,93 pC.

Die „orangegelben prismatischen Krystalle“ erwiesen sich nun als bestehend aus $\text{Ba}_4\text{S}_7 + 24\text{H}_2\text{O}$ *) und die „tieferröthen Gruppen prismatischer Krystalle“ als bestehend aus $\text{BaS}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Schöne gibt zwar an, dafs er die Analysen der Strontiumverbindung unmittelbar nach der Gewinnung der Proben angestellt habe und dafs sich nachweisen lasse, dafs der fehlende Sauerstoff nicht an Schwefel gebunden ist (wie? ist nicht gesagt, vermuthlich mit Hülfe 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 beigemengt gewesen sein, so dafs dies alles erklärlich erscheint. Schöne sagt dann, dafs 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,

*) Die Formel $\text{Ba}_4\text{S}_7 + 24\text{H}_2\text{O}$ paßt auf die Resultate der Analysen viel besser als die von Schöne aufgestellte Formel $\text{Ba}_4\text{S}_7 + 25\text{H}_2\text{O}$. Schöne fand im Mittel 45,15 pC. Baryum, 18,13 pC. Schwefel und 35,83 pC. Wasser. Die erste Formel verlangt 45,5 pC. Baryum, 18,6 pC. Schwefel und 35,9 pC. Wasser; die zweite Formel 44,87 pC. Baryum, 18,32 pC. Schwefel und 36,81 pC. Wasser.

man kann auch vermuthen, dafs dieser schwerer lösliche Körper Strontiumdithionit war. Zudem war die Ausbeute von den Krystallen im reinen Zustand *jedesmal eine so geringe*, dafs *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, dafs ein Körper von dieser Zusammensetzung bestehen kann.

Stellt es sich heraus, dafs der Sauerstoffgehalt der zur Analyse verwandten Krystalle wirklich von beigemengtem Dithionit herrührte, so würde der davon freien Verbindung die Formel $\text{SrS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ zukommen. Ein Körper von dieser Zusammensetzung braucht aber durchaus kein Strontiumdisulfid 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 $\text{SrS}_4.2\text{SrS} + 18\text{H}_2\text{O}$.

VIII. Ueber die Constitution der Polysulfide und der Polyoxyde;

von *Demselben*.

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, dafs 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