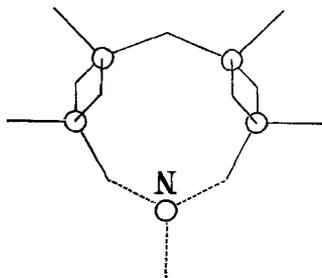


ausreichen, den Schluss des Tetrolringes zu bewirken, wenn die Doppelbindungen im Pyrrolring dieselbe Lage behalten, die sie im Thio-phenring besitzen. Die centriscbe Form muss aufgegeben werden, und die Configuration des Pyrrolringes wird eine andere, entsprechend der folgenden Figur:



Im Pyrrolring sind daher zwei doppelte Bindungen anzunehmen. Aehnlich liegen die Verhältnisse im Furfuranring, die doppelten Bindungen tragen hier den Charakter, den sie in der Fettreihe besitzen. Die Brenzschleimsäure addirt leicht Halogene und wird durch Permanganat¹⁾ in der Kälte oxydirt. Es ist daher anzunehmen, dass die Doppelbindungen, wie in den hydrirten Phtalsäuren in Ebenen liegen, die senkrecht zur Ebene des Ringes stehen. Die Configuration des Furfurans wird sich daher jener des Pyrrols anschliessen.

Bologna, den 25 April 1891.

225. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. April.)

Kalium - Quecksilbersalze.

Trägt man frisch gefälltes Quecksilberoxyd in eine Lösung von thioschwefelsaurem Kalium, so löst sich dasselbe unter Erwärmung auf und es bilden sich Doppelverbindungen der Thiosulfate des Kaliums und Quecksilbers. Beim Verdunsten einer solchen stark alkalisch gewordenen Lösung auf dem Wasserbade wurde zunächst ein recht beständiges Salz erhalten, das sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren lässt und sich am Lichte nicht schwärzt.

Die Analyse ergab für dieses Salz die Zusammensetzung
 $5 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, 3 \text{HgS}_2\text{O}_3.$

¹⁾ Siehe auch von Baeyer: Ann. Chem. Pharm. 245, 149.

	Berechnet		Gefunden	
	für 5 K ₂ S ₂ O ₃ , 3 Hg S ₂ O ₃		I.	II.
5 K ₂ O	470	24.92	24.89	— pCt.
3 HgO	648	34.36	34.00	— „
8 S ₂ O ₂	768	40.72	40.73	40.63 »
	1886	100.00		

Schon Rammelsberg¹⁾ und Herschel²⁾ haben dieses Salz, wie es scheint, in Händen gehabt, indessen dasselbe nicht näher beschrieben.

Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.332 : 1 : 0.318.$$

$$\beta = 88^\circ 9'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0P, \quad s = \{101\} -P\infty, \quad r = \{\bar{1}01\} + P\infty,$$

$$t = \{201\} -2P\infty, \quad q = \{011\} P\infty \quad \text{und} \quad p = \{131\} -3P3.$$

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis 5 mm lang und 1 mm dick. Von den Querflächen herrscht die Basis regelmässig vor. Neben den drei angeführten Hemidomen s, r und t machen sich noch weitere Formen dieser Art durch Streifung bemerkbar, dieselben konnten indessen nicht sicher bestimmt werden. Ueberhaupt ist die Messung der sämtlichen Querflächen wegen dieser stets vorhandenen starken Streifung mit einer grossen Unsicherheit verbunden. Endflächen waren an den Krystallen in der Regel nicht vorhanden; in einem einzigen Falle wurde das Klinodoma q beobachtet, häufiger die Pyramide p.

	Beobachtet	Berechnet
c : s = (001):(101)	= 42° 51'	—
c : r = (001):($\bar{1}$ 01)	= 44° 37'	—
c : q = (001):(011)	= 72° 22'	—
c : t = (001):(201)	= ca. 71°	60° 58'
c : p = (001):(131)	= ca. 75°	74° 54'

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c (001).

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zur Basis.

Winkel der optischen Axen sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Die Krystalle sind fast ausnahmslos Zwillinge nach der Basis.

1) Pogg. Ann. 56, 315.

2) Gmelin-Kraut, Bd. III, p. 852.

Setzt man zu der obigen Lösung, aus welcher die vorstehend beschriebenen Krystalle erhalten wurden, thioschwefelsaures Kalium im Ueberschuss, so erzielt man beim Verdunsten über conc. Schwefelsäure ein anderes Salz. Es scheiden sich kleine, farblose Krystalle ab, die an der Luft und am Lichte zwar gleichfalls beständig sind und sich nicht schwärzen, beim Uebergiessen mit Wasser aber sofort weiss und undurchsichtig werden. Nach der chemischen Untersuchung kommt ihnen die folgende Zusammensetzung zu:



	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
für $3 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{HgS}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$				
$3 \text{K}_2\text{O}$	282	30.13	30.26	30.14 pCt.
HgO	216	23.08	23.10	— »
$4 \text{S}_2\text{O}_2$	384	41.02	40.90	— »
$3 \text{H}_2\text{O}$	54	5.77	—	— »
	936	100.00		

Bei der krystallographischen Untersuchung erwiesen sich die Krystalle als monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.4843 : 1 : 0.9463.$$

$$\beta = 78^\circ 55'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad m = \{110\} \infty P, \quad c = \{001\} 0P$$

$$\text{und } s = \{101\} - P \infty.$$

Die farblosen Krystalle zeigen kurzprismatischen Habitus und sind bis 3 mm lang und 2 mm dick. Die Flächen der Prismenzone sind untereinander meist von gleicher Grösse, jedoch erscheint das primäre Prisma durch das Auftreten eines anderen vicinalen Prismas gestreift. Als Endflächen wurden ausser der Basis nur diejenigen des vorderen Hemidomas beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110) = 55^\circ 28'$		—
$a : b = (100) : (001) = 78^\circ 55'$		—
$a : s = (100) : (101) = 49^\circ 47'$		—
$m : s = (110) : (101) = 68^\circ 21'$		68° 32'
$m : c = (110) : (001) = 83^\circ 36'$		83° 45'

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Orthopinakoïd a.

Durch das Orthopinakoïd gesehen, machen sich optische Axen nicht bemerkbar. Nähere optische Untersuchungen wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Wird thioschwefelsaures Kalium zu der obigen Lösung in sehr grossem Ueberschuss gesetzt, so lässt sich noch ein drittes Kalium-Quecksilbersalz erzielen, das sich beim Eindampfen bei einer Temperatur von circa 35° in kleinen, prismatischen Krystallen abscheidet und dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
für $5 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{HgS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
$5 \text{K}_2\text{O}$	470	36.72	37.03 pCt.
HgO	216	16.87	16.54 »
$6 \text{S}_2\text{O}_2$	576	45.00	44.84 »
$1 \text{H}_2\text{O}$	18	1.41	— »
	<hr/>	<hr/>	
	1280	100.00	

Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:

Krystalssystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.7034 : 1 : 0.6761.$$

$$A = 88^{\circ} 42' \quad \alpha = 88^{\circ} 36'$$

$$B = 93^{\circ} 39' \quad \beta = 93^{\circ} 41'$$

$$C = 88^{\circ} 32' \quad \gamma = 88^{\circ} 27'$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P', \quad n = \{\bar{1}\bar{1}0\} \infty 'P, \quad r = \{\bar{1}01\} \infty \bar{P}, \infty \quad \text{und} \\ q = \{0\bar{1}1\} 'P, \infty .$$

Die farblosen Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2 mm lang und 1 mm dick. Für gewöhnlich erscheinen von den angeführten Formen nur die beiden Hemiprismen und das Macrodoma; das Brachypinakoïd und das Brachydoma treten seltener und untergeordnet auf.

	Beobachtet	Berechnet
$m : n = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 71^{\circ} 3'$		—
$b : m = (010) : (110) = 54^{\circ} 56'$		—
$n : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01) = 57^{\circ} 43'$		—
$q : m = (0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0) = 73^{\circ} 6'$		—
$q : n = (0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0) = 67^{\circ} 27'$		—
$q : b = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}0) = 89^{\circ} 44'$		89^{\circ} 59'
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) = 56^{\circ} 40'$		56^{\circ} 23'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu unvollkommen.

Löst man gleiche Mengen von thioschwefelsaurem Kalium und Cyanquecksilber in Wasser, so scheidet sich aus der Mischung, nach Zusatz von Alkohol oder beim Verdunsten über conc. Schwefelsäure eine Doppelverbindung dieser beiden Salze aus. Man erhält grosse, farblose Säulen, die beim Aufbewahren an der Luft gelblich bis braun werden und nach Blausäure riechen.

Nach unserer Analyse besitzen dieselben die Zusammensetzung:



	Berechnet		Gefunden
	für $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
K_2O	94	20.44	20.32 pCt.
S_2O_2	96	20.87	20.82 »
Hg	200	43.48	43.34 »
2 CN	52	11.30	— »
1 H_2O	18	3.91	— »
	<hr/>	<hr/>	
	460	100.00	

Kessler¹⁾ scheint dieses Salz gleichfalls in Händen gehabt zu haben, doch giebt er keine nähere Beschreibung desselben; auch soll es nach seiner Angabe wasserfrei krystallisiren.

Die nähere krystallographische Untersuchung der Krystalle lehrte, dass sie dem tetragonalen Systeme angehören.

$$a : c = 1 : 0.54635.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P\infty, \quad p = \{101\} P\infty \quad \text{und} \quad o = \{211\} 2P2.$$

Die Krystalle sind kurz prismatisch nach der Hauptaxe und bis 6 mm lang und 3 mm dick. Von den Endflächen herrschen in der Regel diejenigen der ditetragonalen Pyramide vor; nicht selten sind aber auch jene der Pyramide zweiter Ordnung von gleicher Grösse. In den Winkeln giebt sich meist ein Schwanken kund, wie man es sonst bei den sogenannten Grenzformen findet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : p = (100) : (101) = 61^\circ 21'$		—
$p : p = (101) : (011) =$	—	$39^\circ 38'$
$a : o = (100) : (121) = 69^\circ 54'$		$69^\circ 45'$
$a : o = (100) : (211) = 46^\circ 10'$		$46^\circ 12'$
$o : o = (121) : (12\bar{1}) =$	—	$78^\circ 36'$

Spaltbarkeit merklich nach der Basis.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu trübe.

¹⁾ Pogg. Ann. 74, 274.