XIV. *Ueber den Mineralkermes;*
von J. J. Berzelius.

(Aus dessen Jahresbericht, No. 10. S. 99. des Originals.)

Die Meinung über die Natur des Kermes antimonialis ist lange getheilt gewesen; man hat ihn angesehen: für hydrothionsaures Antimonoxyd, für eine Verbindung dieses vermeintlichen Salzes mit Antimonoxyd, für Schwefelantimon, und für eine Verbindung dieses mit Antimonoxyd. In den Versuchen über die Schwefelalkalien und deren Verhalten gegen mehrere der elektronegativen Schwefelmetalle, welche ich der K. Academie im J. 1821 mittheilte, habe ich gezeigt, daß der Kermes nichts anderes als Schwefelantimon ist, und daß seine Bildung auf der Gegenwart einer Verbindung von Schwefelkalium und Schwefelantimon beruhet, einer salzähnlichen Verbindung, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, und welche zwar in siedender Lösung Bestand hat, beim Abkühlen aber auf die Weise zersetzt wird, daß eine Portion des elektronegativen Bestandtheils niederfällt und ein basisches Salz in der Flüssigkeit zurückbleibt, aus welcher durch vorsichtiges Hinzusetzen einer Säure noch mehr von demselben Körper gefällt werden kann. Später habe ich Gelegenheit gehabt zu zeigen, daß der Kermes immer eine geringe Quantität alkalischer Schwefelbasis mit niederreißt, die nicht durch Wasser ausgewaschen werden kann, und H. Rose hat bei einer Analyse des Kermes auf trockenem Wege gefunden, daß dessen Zusammensetzung: SbS^3 ist (dies. Ann. Bd. 79. S. 448.).

Ich glaubte, daß die vielen Versuche, welche ich auch sonst noch angeführt habe, die Natur des Kermes hinlänglich dargethan hätten, auch für den Fall, daß er bei gewissen Bereitungsarten, mit Antimonoxyd-Kali oder

mit Crocus Antimonii, einer Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon, vermenget erhalten würde. — Allein allzu ausführliche Untersuchungen gewähren oft nicht die Ueberzeugung, auf welche man gerechnet hat. Viele Leser wollen ihre Kenntnisse gar zu eilig einsammeln, und ermüden bei einer detaillirten Beschreibung; und so ist es auch vermuthlich der Auseinandersetzung meiner Versuche ergangen.

Robiquet suchte kurz darauf zu beweisen, daß ich mich geirrt habe; Buchner zog mit Cremor Tartari Antimonoxyd aus dem Kermes, und endlich hat Henry der Sohn zu beweisen gesucht, daß der Kermes aus 2 Atomen Schwefelantimon und 1 Atome Antimonoxyd bestehe, also mit Crocus Antimonii einerlei sey. Ich habe auf deren Einwürfe kein großes Gewicht gelegt, weil der Kermes bei gewissen Bereitungsarten nothwendig Oxydverbindungen eingemengt enthalten muß, und weil demnach, wenn auch die Beobachtungen richtig sind, das daraus gezogene Resultat dennoch unrichtig bleibt.

Allein auch Gay-Lussac ist auf Seite der Letzteren getreten (man sehe dies. Ann. Bd. 93, S. 320.), indem er sagt, daß er, obgleich der Kermes nach Berzelius und H. Rose's Untersuchungen nur Schwefelantimon seyn solle, doch durch das verschiedene Ansehen des aus dem Brechweinstein durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelantimons vom eigentlichen Kermes bewogen, geglaubt habe, den letzteren Stoff untersuchen zu müssen. Er hat deshalb den, nach Cluzel's Methode bereiteten Kermes durch Erhitzung im Wasserstoffgas analysirt, und dabei gefunden, daß er Wasser liefere, etwa 9 Procent Antimonoxyd enthalte, und, wie Henry angegeben, aus 2 Atomen Schwefelantimon und 1 Atome Antimonoxyd bestehe.

Die Achtung vor einer so ausgezeichneten Autorität, wie die von Gay-Lussac, gebietet, diese Widerlegung nicht so leicht wie die vorhergenannten zu über-

gehen. Die Frage, welche hier zu beantworten ist, kann nicht darin bestehen, ob der von Gay-Lussac analysirte Kermes Antimonoxyd enthalten habe, denn dieß sehe ich nach dem von ihm gelieferten Resultat als unbestreitbar an, sondern darin: *Ob es Kermes antimonialis geben könne, der kein Oxyd enthält.* Sobald dieß bejaht werden kann, ist es gleichgültig, ob Dieser oder Jener einen Oxydgehalt im Kermes findet, da man weiß, daß der Kermes, wenn er auf nassem Wege bereitet wird, sowohl Antimonoxyd-Kali als Crocus Antimonii eingemengt enthalten kann, und da außerdem dieses Schwefelmetall, wie so viele andere auf nassem Wege hergestellten Schwefelmetalle, sich beim Trocknen, sobald dieß nicht im luftleeren Raum geschieht, zum Theil oxydirt, worin es auch, obgleich langsamer, selbst im trocknen Zustande fortfährt, wodurch es dann bei Aufbewahrung allmählig immer blässer wird. Es ist leicht einzusehen, daß Gay-Lussac's Untersuchung nicht auf dieses Ziel gerichtet war. H. Rose, welcher, durch Gay-Lussac's Versuche veranlaßt, seine früheren Analysen wiederholte (dies. Ann. Bd. 93. S. 324.), hat dieselben nicht unrichtig gefunden, vielmehr dabei gezeigt, daß bei der von Cluzel angegebenen Methode zur Bereitung des Kermes ebenfalls Antimonoxyd-Kali gebildet wird, und Gay-Lussac hat sich überzeugt, daß das bei seinen Versuchen aus dem Kermes mit Wasserstoff reducirte Antimon freies Alkali enthielt.

Wäre das Oxyd ein wesentlicher Bestandtheil, so müßte es sich bei einer Temperatur, die nicht $+50^{\circ}$ C. übersteigt, durch Digestion mit Cremor Tartari ausziehen lassen, denn bei dieser Temperatur wird der Kermes, gleich wie das rothe Selenpulver, schwarz; auch müßte er sich in oxydfreies Schwefelantimon verwandeln, wenn man ihn mit concentrirter Salzsäure behandelt, oder wenn man ihn mit Schwefelkalium (KS) oder wasserstoffschwefligen Schwefelammonium digerirt, oder wenn man Schwe-

felwasserstoffgas durch ein Gemenge desselben mit Wasser leitet. Crocus Antimonii ($\text{Sb} + 2\text{SbS}^3$), auf diese Weise behandelt, verwandelt sich sogleich in Kermes; der Kermes aber wird durch diese Reagentien nicht verändert, vielmehr geht er in Crocus über, wenn man ihn im feuchten Zustande mit Chlorantimon mengt und Wasser in kleinen Portionen, unter öftmaligem Umschütteln, hinzusetzt.

Schmilzt man Schwefelantimon mit schwarzem Fluß zusammen und kocht diese Masse mit Wasser, so erhält man Kermes in Menge, obgleich hier doch kein Antimonoxyd zugegen seyn kann, da es beim Schmelzen durch die Kohle reducirt worden seyn muß.

Ein so bereiteter Kermes, der im luftleeren Raum getrocknet und geschmolzen worden ist, mußte, bei Reduction mit Wasserstoffgas, nach Gay-Lussac's Ansicht, Wasser und $76\frac{1}{4}$ Procent Antimon geben, nach der meinigen dagegen, kein Wasser und nur $72\frac{3}{4}$ Procent Antimon. Man mag es entschuldigen, wenn *ich* den Versuch für überflüssig halte.

XV. Mittel, die Gegenwart von Chlormetallen in Brommetallen aufzufinden.

(Journ. de Pharmacie Année 1830, p. 442. Auszug.)

Hr. Cailliot, der die Bemerkung gemacht, daß das neutrale chromsaure Kali keinen Niederschlag in der Lösung des Quecksilberbromid hervorbringt, sobald dieß frei von Quecksilberchlorid ist, hat daraus mehrere Verfahren abgeleitet, einen Chlorgehalt in Brommetallen aufzufinden.

Um Bromkalium auf seine Reinheit zu prüfen, rath er, dasselbe mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und