Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

152. Ueber den Mineralkermes.

Von Dr. K. Feist.

(Eingegangen den 1. III. 1902.)

Der in früherer Zeit in hohem Ansehen stehende *Kermes minerale cum oxydo stibico* ist in dem Maße, wie er als Arzneimittel ausser Gebrauch kam, nur noch selten der Gegenstand der Untersuchung gewesen. Soweit es aus der mir vorliegenden Litteratur ersichtlich ist, sind zuletzt von A. Weppen¹⁾ Versuche über die Bildung des Kermes, zur Berichtigung der sonderbaren Angaben von Terreil²⁾, angestellt worden. Weppen fand, im Einklang mit den älteren Angaben, dass Natrium- und Kaliumkarbonat in gleicher Weise auf Schwefelantimon unter Bildung von Kermes einwirken.

Während über die Natur des in dem Kermes enthaltenen Antimonsulfids kein Zweifel obwaltet, sind die Ansichten über die Zusammensetzung der darin vorkommenden Krystalle geteilt.

In dem Handbuche von Gmelin-Kraut II, 2 (1897) wird der Kermes als ein rotbraunes Pulver beschrieben, welches im wesentlichen aus amorphem Antimontrisulfid und oft grossen Mengen (30 %) Antimonoxyd (z. T. aus Kalium- oder Natriumantimonit) besteht. Aus den Angaben, welche sich in dem Lehrbuche von Graham-Otto V, 2 (1881) finden, geht dagegen hervor, dass der Kermes in der Hauptsache aus amorphem Antimontrisulfid und Antimonoxyd besteht, eine Annahme, die wohl auf die Untersuchungen von Rose³⁾ und von Liebig⁴⁾ zurückzuführen ist. Als „Antimonoxyd“ ist in der umfangreichen Kermes-Litteratur gewöhnlich der Bestandteil desselben angesprochen worden, welcher beim Behandeln mit Weinsäure in Lösung geht. Ein experimenteller Nachweis ist jedoch nirgends geführt, dass dieser krystallinische Kermesbestandteil auch thatsächlich aus Antimonoxyd besteht. Liebig giebt sogar mehrfach an, dass sich in den mit Weinsäure bereiteten Auszügen des Kermes Natron vorfindet. Ferner beobachtete Liebig, dass aus der Sodalösung, aus welcher sich der Kermes abgeschieden hat, sich nach einiger Zeit ein weisses,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 523.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 1874, 131.

³⁾ Annal. d. Pharm. 31, 38.

⁴⁾ Annal. d. Pharm. 7, 1.

krystallinisches Pulver auf den Gefässwänden abscheidet, welches oxydiertes Antimon und Alkali enthält. Die Bildung dieses antimonig-sauren Alkalis soll jedoch nur dann eintreten, wenn die Luft Zutritt zu der Flüssigkeit hat; in verschlossenen Gefässen soll dagegen diese Ausscheidung nicht eintreten. Eine Analyse dieses Salzes ist nicht ausgeführt; Liebig spricht stets nur von einem Oxydgehalte des Mineralkermes.

H. Rose giebt an, dass der Kermes dann sehr oxydhaltig ausfällt, wenn man das Schwefelantimon mit verdünnter Sodalösung kocht, während bei Anwendung von konzentrierter Sodalösung ein oxydfreier Kermes resultiert, jedoch darf hierbei der Kermes nicht lange beim Erkalten mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung bleiben. Bezüglich der Verwendung von Kalium- oder Natriumkarbonat zur Darstellung des Kermes betont Rose, dass er mit beiden oxydfreien Kermes erhalten habe, jedoch soll Kaliumkarbonat insofern für diesen Zweck vorzuziehen sein, als darin das Antimonoxyd leichter löslich ist, als in der Sodalösung.

Nach E. Schmidt¹⁾ bestehen die Krystalle, welche sich in dem mit Sodalösung, nach der früher officinellen Vorschrift dargestellten Kermes vorfinden, im wesentlichen aus Natriumpyroantimoniat: $\text{Na}^3\text{H}^2\text{Sb}^2\text{O}^7 + 6\text{H}^2\text{O}$. Diese Angabe stützt sich einestheils darauf, dass diese Krystalle Natrium enthalten und in der Form mit dem Natriumpyroantimoniat übereinstimmen, anderenteils, dass bei vollständigem Luftabschluss überhaupt keine Krystalle in dem ausgeschiedenen Kermes enthalten sind. Wird dagegen die Mutterlauge von solchem krystallfreien Kermes abfiltriert und in flachen Schalen der Luft ausgesetzt, so scheiden sich von der Oberfläche aus Krystalle derselben Form aus, wie sie in dem Kermes bei der üblichen Bereitung vorkommen²⁾. Da diese Krystalle bisher nicht analysiert waren, so habe ich dieselben auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat E. Schmidt von neuem dargestellt und untersucht.

Als Untersuchungsmaterial dienten die Krystalle, welche sich unter obigen Bedingungen aus den Kermes-Mutterlauge allmählich ausschieden. Ein Teil geschlämmtes Schwefelantimon wurde zu diesem Zwecke zwei Stunden lang mit 250 Teilen Sodalösung von 10%, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, im Kolben gekocht, die Flüssigkeit heiss filtriert, der nach dem Erkalten ausgeschiedene Kermes gesammelt und das Filtrat dann in flachen Schalen, unter bisweiligem Umrühren, der Luft ausgesetzt. Der so gewonnene Kermes liess bei der mikroskopischen Prüfung keine Krystalle wahrnehmen.

¹⁾ E. Schmidt, Ausführliches Lehrbuch der pharm. Chemie.

²⁾ Privatmitteilung.

Die nach mehrwöchentlichem Stehen aus dem Kermesfiltrate abgetrennten farblosen, feinkristallinen Massen wurde auf einem Saugfilter gesammelt, hierauf mit Alkohol von 50 % angeschüttelt, von neuem abgesogen und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Im lufttrockenen Zustande verlor das Krystallmehl, bei 100° nichts an Gewicht.

0,250 g lieferten 0,203 g Sb^3S^3 und 0,0598 g NaCl .

Gefunden: Berechnet für $\text{Na}^3\text{H}^3\text{Sb}^3\text{O}^7 + 6\text{H}^3\text{O}$:

Pb	47,68	47,22
Na	9,43	9,05.

Zum kristallographischen Vergleich wurden gleiche Mengen jener Kermeskrystalle und Natriumpyroantimoniat je in Sodalösung von 10 % heiss gelöst und die erzielten Lösungen langsam erkalten gelassen. Herr Dr. A. Schwantke hatte die Güte über die Krystallform dieser Präparate mir folgendes mitzuteilen:

Natriumpyroantimoniat und Kermeskrystalle stimmen in allen Eigenschaften, die bei der mikroskopischen Beobachtung untersucht werden konnten, vollständig überein.

Die Krystalle sind rektanguläre Prismen mit gerader Auslöschung, oder quadratische Tafeln; pyramidale Flächen sind nur ganz untergeordnet angedeutet. Die Doppelbrechung ist sehr schwach und nur mit dem empfindlichsten Glimmerblättchen wahrzunehmen. Der optische Charakter ergibt sich dabei in beiden Fällen als negativ.

Die beiden Präparate verhalten sich demnach durchaus wie analoge Krystallisationen derselben Substanz.

Die Krystalle des Natriumpyroantimoniats sind auch von Haushofer (Zeitschrift für Krystallographie, Band 4, 1880, S. 49–51, Taf. III.) beschrieben worden, der unter anderen Krystallisationsbedingungen auch pyramidale Formen erhielt. Die von ihm erhaltenen Zwillinge mit rechtwinkelig gekreuzten Achsen wurden auch in den hier vorliegenden Präparaten beobachtet.

Durch diese Beobachtungen werden die Angaben von E. Schmidt (l. c.), dass die in dem gewöhnlichen, mit Sodalösung bereiteten Kermes enthaltene Krystalle im wesentlichen aus Natriumpyroantimoniat bestehen, bestätigt.

Um zu prüfen, wie sich Antimonoxyd gegen Sodalösung verhält, wurde trockenes Antimonoxyd zwei Stunden lang 1. im Kolben, 2. in offener Schale, sowie 3. frisch bereitetes, feuchtes Antimonoxyd in offener Schale, je mit Sodalösung von 10 %, unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, und die erzielten Lösungen heiss filtriert. Direkt nach dem Erkalten schied sich nichts aus, wohl aber nach mehrtägigem Stehen der Lösungen in flachen Schalen, und zwar war

die Ausscheidung relativ am beträchtlichsten bei den Proben 2 und 3. Unter dem Mikroskop zeigten diese Ausscheidungen dieselbe Form wie die Kermeskrystalle und das Natriumpyroantimoniat. Das so gewonnene Krystallmehl enthielt, nach sorgfältigem Auswaschen, sowohl Antimon, als auch Natrium; in siedendem Wasser war dasselbe vollständig löslich. Antimonoxyd konnte in der fraglichen Verbindung somit nicht vorliegen.

Rose (l. c.) hat bereits hervorgehoben, dass der Kermes leichter oxydfrei erhalten wird, wenn zu dessen Darstellung Pottasche-, statt Sodalösung angewendet wird. Diese Beobachtung dürfte eine Erklärung darin finden, dass das unter dem Einfluss der Luft gebildete Natriumpyroantimoniat viel schwerer in den Mutterlaugen löslich ist, als die entsprechende Kaliumverbindung. Um letztere Vermutung zu bestätigen, kochte ich Schwefelantimon 2 Stunden lang mit Kaliumkarbonatlösung von 10 % und filtrierte die Mischung heiss. Der beim Erkalten ausgeschiedene rotbraune Niederschlag enthielt keine Krystalle. Auch aus der davon abfiltrierten Flüssigkeit erfolgte zunächst keine krystallinische Ausscheidung. Erst nach sehr langem Stehen in flachen Schalen bildete sich eine geringe Menge eines amorphen Bodensatzes, dem nach mikroskopischer Betrachtung einige farblose, sechsseitige Täfelchen beigemischt waren. Diese Ausscheidung enthielt, nach sorgfältigem Auswaschen, Antimon und Kalium.

153. Ueber einige Abkömmlinge des α -Picolins. (Nitro- und Amido-Stilbazole.)

Von Dr. K. Feist.

(Eingegangen den 15. II. 1902.)

Die glatte Reaktion, welche sich bei der Einwirkung von α -Picolin auf Chloral nach der von Einhorn ausgearbeiteten Methode vollzieht¹⁾, legte den Gedanken nahe, auch andere Aldehyde unter den gleichen Bedingungen auf ihr Verhalten gegen α -Picolin zu prüfen.

Da die Reduktionsversuche des Pyridyl- ω -Trichlor- α -Oxypropans nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, versuchte ich zunächst zu diesem Körper durch direkte Einwirkung von Acetaldehyd auf α -Picolin zu gelangen. Zu diesem Zwecke erhitzte ich zunächst ein Gemisch von 5 g α -Picolin, 2,5 g Acetaldehyd und 16 g Amyl-

¹⁾ Dieses Archiv 1902, 181.