Zweite Abtheilung.

Chemie.

Versuche über die Darstellung eines Antimonschwefelsalzes, welches zur Bereitung eines stets gleichmäfsig ausfallenden Kermes dienen könne;

von

E. J. Kohl,

Candidat der Pharmacie aus Brakel.

(Auszug aus einer von der Hagen-Bucholzischen Stiftung gekrönten Preisschrift.)

Motto:

Es ist unser Loos allemal auf Unbegreifliches zu stossen, wenn wir uns bemühen, alles verstehen zu wollen.

Berzelius.

Der wiederholten freundlichen Aufforderung des geehrten Vorsteheramts der Hagen-Bucholzischen Stiftung zufolge wagte ich es, über das Verhalten einiger electropositiven Schwefelmetalle gegen Einfach-Schwefelantimon Versuche anzustellen, und erlaube mir demselben die Resultate in den folgenden Blättern zur gültigen und nachsichtigen Prüfung vorzulegen.

Das Geschichtliche des Antimons und seiner Verbindungen übergehe ich gänzlich, da wir dies in Brandes's höchst schätzbarem Repertorio für die Chemie so vollständig finden, dafs wohl kaum etwas zu wünschen übrig bleiben möchte.

Ehe ich zu den Versuchen selbst übergehe, erlaube ich mir noch folgende Bemerkungen voranzuschicken.

Arch. d. Pharm. II, Reihe. XVII. Bds. 3. Hft.

17

Wenn ein Schwefelsalz von Einfach-Schwefelantimon mit einem electropositiven Schwefelmetalle darstellbar ist, so darf man von letzterm nur die erste Schwefelungsstufe aus wohlbekannten Gründen wählen.

Da man indess besagte Schwefelungsstufe auf gewöhnliche Weise nie von so absoluter Reinheit erhalten kann, daß auf Zusatz einer Säure nicht auch zugleich etwas Schwefel gefällt würde, so werde ich unten erwähnen, wie ich diesem Uebelstande so viel als möglich abzuhelpen suchte.

Ferner kann man nur zu Resultaten, die auf Richtigkeit Anspruch machen können, auf die Weise gelangen, wenn man sich bei diesen Arbeiten an stöchiometrische Verhältnisse bindet.

Als Einheit lege ich bei meinen Versuchen 100 Th. Schwefelantimons zum Grunde, die nach Berzelius 27,23 Schwefel enthalten, und steige mit dem Zusatze des electropositiven Schwefelmetalls in einem solchen Verhältnisse, daß die jedesmal hinzuzufügende Menge desselben nur halb so viel Schwefel ($\approx 13,61$) als das electronegative Schwefelmetall enthält.

Es ist einleuchtend, daß aus der Lösung der Hypo-sulfantimonite auf Zusatz einer Säure nur ein *oxydfreies* Schwefelantimon erhalten werden kann, da wohl schwerlich ein Metallschwefelsalz existiren möchte, aus dem neben dem electronegativen Schwefelmetalle noch Oxyd durch eine Säure gefällt würde. Die Darstellung eines Hypo-sulfantimonits versuchte ich mit drei Schwefelbasen, dem Einfach-Schwefelkalium, — Schwefelnatrium und — Schwefelammonium.

Meine Versuche zerfallen:

- A) in die Versuche über die Darstellung der Hypo-sulfantimonite;

- B) in die Versuche über die Darstellung eines in seiner Zusammensetzung stets gleichmäfsig ausfallenden *officinellen* Kermes;
C) in die Mittheilung meiner Ansicht über die Zusammensetzung des letztern.

A.

Versuche über die Darstellung der Hyposulfantimonite.

I.

Mit Einfach-Schwefelkalium.

Schwefelkalien lösen, wie bekannt, Antimonmetall auf.

Aus Versuchen, welche ich über das Verhalten des auf gewöhnliche Weise dargestellten Einfach-Schwefelkaliums (welches stets etwas Doppelt-Schwefelkalium beigemengt enthält, woher die gelbe Färbung) gegen metallisches Antimon anstellte, fand ich, dafs die Einwirkung des ersten in einem verschlossenen Gefäfse dann aufhöre, wenn die Flüssigkeit ungefärbt erscheint, welches letztere aber namentlich beim Erwärmen sehr rasch von statten geht; Säuren fallen aus der Lösung dann Schwefelantimon.

Dasselbe Verhalten findet gegen natürliches (reines) Schwefelantimon Statt, nur dafs, wenn die Schwefelkaliumlösung in hinreichender Menge vorhanden war, die ganze Menge des angewandten Schwefelantimons zur ungefärbten Flüssigkeit aufgelöst wird. Es ist jedoch einleuchtend, dafs diese Lösung nicht Einfach-Schwefelantimon enthalten kann, sondern dafs bei Zusatz einer Säure ein geringer Theil desselben höher geschwefelt niederfallen müsse.

Werden 100 Theile auf nassem Wege dargestellten scharf getrockneten Schwefelantimons mit Schwefelkalium

und luftfreiem Wasser behandelt, so muß man das electropositive Schwefelmetall bis zu 273,82 Theilen, eine Menge, welche genau dreimal so viel Schwefel, als das electronegative Schwefelmetall enthält, vermehren, wenn keine Abscheidung von Schwefelantimon nach dem Erkalten der kochenden Flüssigkeit mehr Statt finden soll.

Die kaum gelblich gefärbte Auflösung läßt sich sowohl bei Ausschluss als auch beim Zutritt der Luft ohne Abscheidung von Schwefelantimon kochend verdampfen. Läßt man die zur starken Syrupdicke verdampfte Flüssigkeit unter einer Glasglocke langsam erkalten, so schießen in derselben Krystalle an, die sich jedoch von der Mutterlauge nur durch Abgießen und Pressen zwischen losem Fließpapier trennen lassen.

Schmilzt man 100 Theile schwarzen Schwefelantimons mit 273,82 KS in einem bedeckten Tiegel zusammen, löst die beim Erkalten des Gefäßes zu einem graugelblichen Pulver zerspringende Hepar in luftfreiem Wasser, und versetzt die meist durch fein suspendirtes Schwefeleisen dunkelgefärbte Flüssigkeit bis zur völligen Abscheidung des letztern mit etwas rectificirtem Weingeist, so erhält man bei gleicher Behandlung der filtrirten Lösung, wie bereits oben angegeben, ebenfalls Krystalle. Digerirt man nun entweder die Lösung des auf gewöhnliche Weise dargestellten Einfach-Schwefelkaliums, vor der Einwirkung auf Einfach-Schwefelantimon, mit fein gepulvertem metallischem Antimon bis zur Entfärbung, oder setzt der Mischung zur Hepar vor dem Schmelzen 8 — 18 $\frac{0}{0}$ gepulverten metallischen Antimons zu und behandelt die davon erhaltene Lösung vor dem Filtriren und Verdampfen noch mit gepulvertem Antimon, so erhält man dieselbe von eingemischter höherer Schwefelungsstufe des Antimons möglichst frei; es bedarf

wohl kaum der Erwähnung, daß dies bei sorgfältigem Ausschuß der Luft geschehen müsse.

Versäumt man, im Fall sich etwas Schwefelantimon beim Verdampfen abscheiden sollte, einige Tropfen entfärbter Kaliheparlösung der Lauge zuzusetzen, so erhält man entweder gar keine Krystalle, oder die erhaltenen sind mit dem ausgeschiedenen Schwefelantimon gemengt, oder endlich bedecken sich dieselben, an die Luft gebracht, durch Einwirkung der letztern auf die anhängende Mutterlauge, mit einem rothen Ueberzuge von Schwefelantimon.

Das Salz schießt aus der höchst concentrirten Lösung theils in rhomboidalen farblos durchsichtigen verworrenen Blättern, theils in spießförmigen platten, am Rande gleichsam sägeartig gekerbten, meistens sternförmig gruppirten Krystallen an, die unter der Lupe aus rhomboidalen Blättern zusammengesetzt erscheinen. Ist es von der anhängenden Mutterlauge durch Pressen zwischen Fließpapier gänzlich befreit, so läßt es sich unter einer Glasglocke über geschmolzenem Chlorcalcium trocken erhalten. In diesem Zustande läßt es sich in gelinder Wärme sogar vollkommen trocknen, verliert aber dabei einen Antheil seines Krystallisationswassers und wird opak.

Die Krystalle besitzen einen alkalischhepatischen bitterlich ekelhaften Geschmack. An der Luft zerfließen sie langsam.

In verschlossenen Gefäßen erhitzt, giebt das Salz Wasser, färbt sich braun, ohne bei der Hitze, in welcher Glas erweicht, zu schmelzen, bleibt nach dem Erkalten pomeranzengelb gefärbt und löst sich dann bis auf eine geringe Trübung wieder in Wasser.

Aether macht das Salz zerfließen.

Absoluter Alkohol löst davon nichts, 80 und 60 % *Weingeist* lösen je nach dem Wassergehalte minder oder mehr.

Wasser löst es leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die der Luft in offenen Gefäßen ausgesetzt, unter Abscheidung von Schwefelantimon, sich bald zu zersetzen anfängt. Die Lösung nimmt in der Kochhitze so viel Schwefelantimon auf, daß sie nach dem Erkalten zu einem braunen Magma erstarrt. Aether verändert dieselbe nicht, Alkohol hingegen fällt, in gehöriger Menge hinzugefügt, das Salz größtentheils in öltartigen Tropfen aus.

Verdünnte Säuren bewirken in der Lösung, unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, orangerothe Niederschläge; so auch Kohlensäure. Sämmtliche Niederschläge verhalten sich als völlig oxydfrei.

Concentrirte Salzsäure löst die möglichst reine Verbindung beim Erhitzen fast ohne die geringste Opalisierung, deren größerer oder geringerer Grad jedoch nur von der Sorgfalt, mit welcher selbige vor dem Zutritt der Atmosphäre geschützt wurde, abhängig ist.

Einfach kohlenaures Kali und *Natron* bringen in der Lösung des möglichst reinen Salzes kermesfarbene Fällungen hervor.

Doppelt kohlenaure Alkalien, so wie *kohlenaures Ammoniak* geben mehr orangerothe Niederschläge, während die Flüssigkeit schwach nach Schwefelwassertoff riecht.

Was die Zusammensetzung *dieser Verbindung* betrifft, so besteht dieselbe, durch starkes Pressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreit, nach der Untersuchung in 100 Theilen aus:

Schwefelantimon.....	8,536
Einfach-Schwefelkalium .	69,339
Wasser	23,125
	<hr/> 100.

Hiernach würde die Formel $2 \text{ Sb}_2 \text{ S}_3 + 5 \text{ K S} + 10 \text{ Aq.}$ dieser Verbindung entsprechen.

Es scheint diese Verbindung eine größere Menge des electropositiven Schwefelmetalls zu enthalten, als die, welche man erhält, wenn die Lauge, aus welcher sich Kermes abgesetzt hat, über kohlen-saurem Kali im Vacuo verdunstet wird.

Die von der Verbindung getrennte Mutterlauge erleidet durch die Einwirkung der Luft, unter Abscheidung von Schwefelantimon, sehr leicht eine Zersetzung und kohlen-saure Alkalien schlagen aus derselben viel Schwefelantimon nieder.

II.

Mit Einfach-Schwefelnatrium.

Was von dem Verhalten der Lösung des Einfach-Schwefelkaliums gegen metallisches- und Schwefelantimon bereits oben erwähnt wurde, gilt auch hier, nur mit dem Unterschiede, daß wenn die Lösung des Einfach-Schwefelnatriums concentrirt ist, sich nach einiger Zeit Krystalle darin absetzen.

Behandelt man 100 Theile auf nassem Wege dargestellten scharf getrockneten Schwefelantimons mit Schwefelnatrium und luftfreiem Wasser in der Kochhitze, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit dann kein Schwefelantimon mehr ab, wenn die Schwefelbase (wie beim Schwefelkalium) dreimal den Schwefelgehalt des electronegativen Schwefelmetalls = 200,65 Na S enthält. Entfärbt man die kochende concentrirte Lösung vor der Behandlung mit Schwefelantimon durch gepul-

vertes metallisches Antimon, wie dies beim Schwefelkalium bereits angegeben, so erhält man die Verbindung, welche nach dem Erkalten anschiefst, von eingemischter höherer Schwefelungsstufe möglichst frei.

Schmilzt man in dem eben angegebenen Verhältnisse Schwefelantimon mit Einfach-Schwefelnatrium und 8 bis 10 $\frac{1}{2}$ gepulverten metallischen Antimons in einem bedeckten Tiegel *bei gelinder Hitze* zusammen, so erhält man eine Hepar von leberbrauner Farbe. Behandelt man dieselbe kochend mit so viel Wasser, als kaum hinreicht, sie zu lösen, nachdem man vorher noch eine geringe Menge gepulverten Antimons hinzugefügt hat, so geht die Flüssigkeit fast wasserhell durchs Filtrum und es schiefsen nach dem Erkalten Krystalle an. Wenn man zur Lösung der Hepar zu viel Wasser an, so geht sie durch fein zertheiltes Schwefeleisen dunkel gefärbt durchs Filtrum. Man kann sie von letzterem nur durch Verdampfen zur Trockne und Wiederlösen in möglichst wenigem Wasser frei erhalten.

Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle spült man mit etwas Wasser ab, und bringt sie zum Trocknen auf Fließpapier.

Das so dargestellte Salz krystallisirt in Tetraëdern von schwachgelblicher Farbe (aus einer sehr concentrirten Lösung erhält man es auch in federartigen Krystallen und verworrenen Nadeln), ist luftbeständig und besitzt einen laugenhaften bitteren ekelhaft metallischen Geschmack. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, giebt es sein Wasser ab, und der gelblichbraune Rückstand schmilzt beim Erweichen des Glases, ohne daß Schwefel sublimirt.

Aether verändert dasselbe nicht.

Absoluter Alkohol löst davon nichts, 80 und 60 $\frac{1}{2}$

Weingeist aber je nach dem Wassergehalte minder oder mehr, unter partieller Zersetzung der Verbindung.

Wasser löst das Salz zur fast farblosen Flüssigkeit, die von Aether nicht verändert wird, in der Alkohol aber, unter theilweiser Zersetzung der Verbindung, einen weissen flockigen Niederschlag hervorbringt. In der Kochhitze nimmt die Lösung noch eine große Portion Schwefelantimon auf, welche sich beim Erkalten wieder abscheidet. Der Luft ausgesetzt, fängt sie unter Abscheidung von Schwefelantimon an, bald zersetzt zu werden.

Verdünnte Säuren, so wie *kohlensaures Gas* fällen aus der Lösung Schwefelantimon; der durch letzteres bewirkte Niederschlag zeichnet sich durch seine pulverige Beschaffenheit aus.

Concentrirte Salzsäure löst die Verbindung beim Erhitzen bis auf einen geringen Rückstand von Schwefel.

Einfach kohlensaures Kali und *Natron* bewirken in derselben nach einiger Zeit kermesfarbene Fällungen.

Doppelt kohlensaure Salze, so wie *kohlensaures Ammoniak*, bewirken in derselben sogleich orangerothe Fällungen, während die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Diese Verbindung bestand nach der Analyse in 100 Theilen aus:

Schwefelantimon 44,444

Einfach-Schwefelnatrium ... 20,897

Wasser..... 34,659

100,

welches die Formel $2 \text{ Sb}_2 \text{ S}_3 + 4 \text{ Na S} + 3 \text{ Aq.}$ geben und worin der Schwefelgehalt des Schwefelantimons sich zu dem des Schwefelnatriums wie 3 zu 2 verhalten würde.

Ein von dem eben angegebenen ganz abweichendes Resultat bekommt man, wenn man die Mischung zur Antimonleber im bedeckten Tiegel zum *glühenden dünnen Fluss* bringt und die ausgegossene nach dem Erkalten gepulverte Masse auf ähnliche Weise behandelt, wie dies oben mitgetheilt ist.

Dafs man sämmtliche Operationen bei möglichstem Ausschlufs der Luft bewerkstelligen mufs, bedarf wohl keiner Erwähnung.

Die erhaltene Verbindung krystallisirt in sternförmig gruppirten farblos durchsichtigen Prismen, auch federartig und in Körnern (namentlich bei starker Concentration und beim raschen Abkühlen der Lauge), welche durch die Lupe betrachtet, Tetraeder zu sein scheinen.

An die Luft gebracht, zieht das Salz rasch Feuchtigkeit an, und zerfließt unter starkem Aushauchen von Schwefelwasserstoffgas. Man scheidet die Krystalle am besten von der Mutterlauge, wenn man sie auf lose Leinwand bringt, wenig Wasser darüber tröpfelt, dann wiederholt auf Fließpapier legt und sie endlich über Chlorcalcium unter einer Glasglocke trocknet, wobei sie jedoch opak werden.

Beim Erhitzen, gegen Lösungsmittel und verdünnte Säuren verhält es sich im Wesentlichen, wie die oben beschriebene Verbindung, jedoch bringt Kohlensäure bei 60facher Verdünnung der wässrigen Lösung in derselben einen aufgequollenen gallertartigen Niederschlag hervor.

Concentrirte Salzsäure löst es, namentlich im frisch bereiteten Zustande, wo es der nachtheiligen Einwirkung der Luft noch nicht bloßgestellt war, beim Kochen fast ohne die geringste Opalisirung.

Einfach und doppelt kohlensaure Alkalien bringen in

der wässrigen Lösung augenblicklich starke Fällungen von Schwefelantimon hervor.

Setzt man der ziemlich concentrirten wässrigen Lösung *etwas* Schwefel zu, erhitzt und läßt erkalten, so erhält man die oben beschriebene Verbindung in Tetraedern von gelblicher Farbe, und demselben Verhalten gegen Reagentien, wie es bei jener angegeben ist.

In 100 Theilen besteht die über Chlorcalcium getrocknete Verbindung aus :

Einfach-Schwefelantimon . .	25,000
Einfach-Schwefelnatrium . .	34,028
Wasser	40,972
	<hr/>
	100

sie wird demnach durch die Formel $Sb_2 S_3 + Na S + 3\frac{1}{2} Aq.$ repräsentirt.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß man nach dem angegebenen Verfahren auf nassem Wege, und wenn die Hepar *nicht* zum dünnen glühenden Fluß gebracht wurde, nur die oben beschriebene Verbindung bekommt, welche man wohl als ein Gemenge von Natriumhyposulfantimonit mit dem Schlipfeschen Salze anzusehen hat, wie dies das Verhalten der Reagentien gegen dasselbe ergibt, während man im entgegengesetzten Falle das Natriumhyposulfantimonit fast ganz rein erhält.

III.

Mit Einfach-Schwefelammonium.

Eine Lösung von Einfach-Schwefelammonium verhält sich gegen metallisches- und Schwefelantimon, wie die beiden vorhergehenden.

Zur Darstellung eines Ammoniumschwefelsalzes wurde nur auf nassem Wege bereitetes Einfach-Schwefelantimon angewandt, da das schwarze, selbst im höchst fein

präparirten Zustande, sich dennoch zum Theil der Einwirkung des Schwefelammoniums entzieht.

Die große Schwierigkeit, das Einfach-Schwefelammonium vor Anziehung von Feuchtigkeit und einer partiellen Zersetzung zu bewahren, läßt es nicht zu, dasselbe mit Genauigkeit zu wägen.

Behandelt man 100 Theile wohlgetrockneten Schwefelantimons mit Einfach-Schwefelammonium und luftfreiem Wasser, so findet nach jedesmaligem Zusatze von 29,65 des erstern und Erhitzen, beim Erkalten keine Abscheidung von Schwefelantimon aus der Auflösung Statt, woraus dann hervorgeht, daß das Schwefelammonium in der Hitze seiner Flüchtigkeit wegen nicht mehr Schwefelantimon aufnimmt, als es nach dem Erkalten aufgelöst behalten kann.

Man kann die Menge des Schwefelammoniums zum 6- ja 10 $\frac{1}{2}$ -fachen des Schwefelgehalts des Schwefelantimons vermehren, ehe die ganze Menge des electronegativen Schwefelmetalls aufgelöst ist (= 355,81 bis 622,66 Schwefelammonium), obgleich man wohl aus der Analogie folgern dürfte, daß eine Menge der Schwefelbase, in welcher dreimal der Schwefelgehalt des Schwefelantimons befindlich ist, zur Auflösung des letztern hinreichend sei.

Um das Ammoniumschwefelsalz am vortheilhaftesten und rein sich zu bereiten, übergießt man noch feuchtes Schwefelantimon mit einer concentrirten, vorher durch Digestion mit metallischem Antimon entfärbten Schwefelammoniumlösung, erhitzt die Mischung in einem verschlossenen Gefäße und filtrirt nach dem Erkalten beim möglichsten Ausschluss der Luft in ein Gefäß, welches gleichfalls verschlossen werden kann. Die fast farblose Lauge wird durch den Einfluss der Atmosphäre rasch

gelb und läßt ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen sich auf keine Weise concentriren. Mischt man sie aber mit dem 2- bis 3fachen ihres Volumens an absolutem Alkohol, so entsteht augenblicklich ein weißer krystallinischer oft käsiger Niederschlag, und in der abfiltrirten Flüssigkeit entdeckt man bei dem letztern angewandten Verhältnisse von Alkohol keine Spur des Salzes, wohl aber einen Antheil Schwefelammoniums. Erhitzt man nun die alkoholische Flüssigkeit mit dem Niederschlage in verschlossenen Gefäßen zum Kochen, so löst letzterer sich auf (sollte dies nicht völlig geschehen, so fügt man einige Tropfen kochenden Wassers hinzu), und beim Erkalten schießt die Verbindung in regelmäßigen Krystallen an.

War die Lösung des Schwefelammoniums mit Schwefelantimon völlig gesättigt, so fällt der Niederschlag in Folge einer partiellen Zersetzung des Salzes gelblichroth aus, welchem Uebelstande durch etwas hinzugefügte entfärbte Schwefelammoniumlösung abgeholfen wird. Oft wird während des Erhitzens ein Theil des Niederschlags unter Abscheidung von Schwefelantimon und Gelbfärbung der Flüssigkeit, namentlich bei etwas größerm Alkoholgehalte zersetzt, welches jedoch dann nicht nachtheilig ist, wenn die Menge der Flüssigkeit verhältnißmäßig nicht zu groß war, da während des Erkaltes in dem Grade, als das Volum des Schwefelantimons und die gelbe Farbe der Flüssigkeit schwinden, sich Krystalle bilden. Es beruht diese partielle Zersetzung durch das Erhitzen jedenfalls darauf, daß die spirituöse Flüssigkeit in der Hitze dem Salze einen Antheil Schwefelammoniums, wenn davon nicht ohnehin schon ein größerer Ueberschuß vorhanden war, entzieht, den das ausgeschiedene Schwefelmetall sich jedoch beim Erkalten

der Flüssigkeit, als zur Bildung der Verbindung nothwendig, wieder aneignet.

Um die Krystalle aufzubewahren, bringt man sie in ein Gefäß, welches mit der Mutterlauge, aus der sie angeschossen sind, gefüllt wird, und verschließt dieses luftdicht.

Die Eigenschaften des Ammoniumhyposulfantimonits sind:

Es krystallisirt in recht niedlichen Rhomboedern von schwach gelblicher Farbe, besitzt einen stechend hepatischen ekelhaft metallischen Geschmack, und fängt, der Luft ausgesetzt, nachdem die anhängende Flüssigkeit verdunstet ist, sogleich an, unter starker Ausstossung von Schwefelammonium und Bräunung zersetzt zu werden. Feuchte Luft und Wärme befördern die Zersetzung sehr. In verschlossenen Gefäßen erhitzt, giebt das Salz unter Bräunung Schwefelammonium und Schwefel, und läßt stärker erhitzt, eine dem rohen Spießglanz ähnliche Masse zurück.

Aether und *absoluter Alkohol* lösen davon nichts, wirken aber nach einiger Zeit durch Entziehung von Schwefelammonium zersetzend darauf.

Weingeist von 80 und 60 ° nimmt je nach dem Wassergehalte weniger oder mehr von der Verbindung unter Gelbfärbung auf; die Ausscheidung von Schwefelantimon findet namentlich beim Erwärmen sehr rasch Statt.

Kaltes luftfreies Wasser löst das Salz leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die sich bald zu zersetzen anfängt; warmes Wasser wirkt fast augenblicklich zersetzend darauf. Aus der wässrigen Lösung fallen Aether und Alkohol größtentheils Schwefelantimon, aus oben angeführten Gründen.

Verdünnte Säuren, so wie *Kohlensäure*, schlagen daraus Schwefelantimon nieder.

Concentrirte Salzsäure löst dasselbe beim Kochen fast ohne Trübung.

Einfach kohlensaure, so wie *doppelt kohlensaure Alkalien*, bringen darin anfangs keine Veränderung hervor, später tritt unter Abscheidung von Schwefelantimon eine Zersetzung ein, welche bei den mit doppelt kohlensauren Alkalien versetzten Lösungen früher Statt findet.

Diese Verbindung besteht nach der Analyse in 100 Theilen aus:

Schwefelantimon.....56,947

Einfach-Schwefelammonium...43,054

100

und wird durch die Formel $5 \text{ Sb}_2 \text{ S}_3 + 2 \text{ NH}_4 \text{ S}$ repräsentirt.

Da die Preisfrage bezweckt, für die Praxis ein Antimonschwefelsalz zu erhalten, aus dem sich der officinelle Kermes von stets gleicher Beschaffenheit darstellen lasse, so versuchte ich dies nur auf Wegen, welche in jener anwendbar sind. Das Verhalten des Schwefelkaliums zu metallischem- und Schwefelantimon zeigte nur den Pfad, auf dem man zum Ziele zu gelangen hoffen durfte. Die dabei erhaltene Verbindung konnte zur Kermesbereitung schon wegen des geringen Gehalts an Schwefelantimon nicht dienen, eben so wenig seiner so sehr leichten Zersetzbarkeit wegen das Ammoniumschwefelantimonsalz. Nur das Natriumhyposulfantimonit könnte allenfalls auf Anwendbarkeit zur Kermesbereitung Anspruch machen. Dafs sämmtliches aus diesen Verbindungen durch verdünnte Säuren gefällte Schwefelantimon völlig oxydfrei sei, bedarf wohl nicht der Erwähnung. Es unterliegt indess keinem Zweifel, dafs

diese Verbindungen auf eine von dem angegebenen Verfahren abweichende, aber *in praxi* nicht anwendbare Weise, von noch größerer Reinheit erhalten werden können. Durch später wiederholte nur im rein wissenschaftlichen Interesse anzustellende genaue Untersuchungen über die Natur dieser Verbindungen, namentlich aber über die Reihe der Ammoniumschwefelantimonosalze, wird es mir hoffentlich gelingen, dieselben in ein klareres Licht zu stellen.

B.

Versuche über die Darstellung eines stets gleichmäßig ausfallenden officinellen (oxydhaltenden) Kermes.

Bereits vor mehreren Jahren bewiesen Brandes und Liebig durch ihre ausgezeichneten Abhandlungen über den Mineralkermes der Pharmakopöen unumstößlich, daß derselbe ein Schwefelantimon mit einem zwischen 26 — 28 % schwankenden Oxydgehalte und etwa 1 — 2 % Alkali sei, welches durch Waschen sich nicht davon trennen lasse.

Von einem oxydfreien officinellen Präparate kann also keine Rede mehr sein, und ist bei der Darstellung eines oxydhaltenden das Hauptaugenmerk darauf zu richten, selbiges von stets gleicher Zusammensetzung und sonstiger untadelhafter Beschaffenheit zu erzielen, wobei es meines Erachtens gleichgültig sein kann, auf welche Weise dies geschehe, vorausgesetzt, daß der eingeschlagene Weg zum Ziele führe.

Das Verhalten des *Aetzkalis* gegen Schwefelantimon kennen wir genau; *Aetznatron* verhält sich ähnlich, doch erhielt ich, als 100 Theile einer Aetznatronlauge von 1,37 spec. Gew. mit 400 Theilen Wasser verdünnt mit frischgefälltem Schwefelantimon im Ueberschuß

$\frac{1}{2}$ Stunde lang bei Ausschluss der Luft unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht wurden, beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit *keinen Kermes*, sondern die bekannte citronengelbe Verbindung, *Crocus Antimonii* mit einer bedeutenden Beimengung von Antimonoxydnatron.

Säuren fällten aus der davon getrennten Lauge unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Schwefelantimon.

Kohlensaures Natron löste die gelbe Verbindung im Kochen gänzlich, und liess dieselbe während des Erkalstens nur mit etwas veränderter Farbe wieder fallen. Eben so wird davon der auf nassem Wege bereitete, später zum Schmelzen erhitzte, dann feingeriebene *Crocus* in bedeutender Menge beim Kochen aufgelöst, und scheidet sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit unverändert wieder ab. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit entdeckt man kaum eine Spur gebildeten Schwefelantimonnatriums.

Im Widerspruche mit Liebig's Angabe fand ich, dass eine kalte wässrige Lösung der kohlensauren fixen Alkalien frisch gefälltes Schwefelantimon in *geringer Menge* allerdings auflöse, und auf Zusatz einer Säure ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas neben dem entweichenden Kohlensäuregase wieder fallen lasse. Das Verhalten der Lösungen dieser Salze zu Schwefelantimon *in der Hitze* ist bekannt genug, jedoch erfolgt die Bildung und Zersetzung eines Bicarbonats, welche dabei zunächst Statt finden muss, in Verhältnisse zur *Dauer des Kochens* ziemlich langsam. Dass letztere bei der Bereitung des officinellen Kermes aus Hepar einen entschiedenen Einfluss auf das zu erhaltende Präparat habe, ist eine erwiesene Thatsache, da, wenn nur kurze

Zeit gekocht wurde, man ein sehr stark alkalihaltiges Product bekommt. Der geringe Alkaligehalt des officinellen Kermes läßt meines Erachtens nur eine Erklärung zu. Daß durch heißes Wasser, wie Liebig angiebt, aus der Hepar nur Antimonoxydnatron und Schwefelantimonnatrium aufgenommen werden, welche beim Erkalten sich gegenseitig so zersetzen, daß Schwefelantimon mit einem Oxydgehalte in bestimmter Proportion niederfalle, dürfen wir schwerlich so direct annehmen, da auf das dem Auflösungsmittel zugesetzte *kohlensaure Natron*, wie dies aus dem oben angeführten Verhalten desselben zum Crocus und Schwefelantimon hervorgeht, allerdings Rücksicht zu nehmen ist. Daß *ätzende Alkalien* aus gewissen Gründen nicht mit gleichem Erfolge dem Auflösungsmittel beigelegt werden können, ist bekannt.

Wir wissen, daß die beim Zusammenschmelzen von 4 Theilen Schwefelantimon mit 1 Theile kohlensauren Natrons gebildete Hepar, aus einem Gemisch von antimonoxydnatronhaltigem Crocus und Schwefelantimonnatrium (worin nach den oben angeführten Versuchen der Schwefelgehalt des electropositiven Schwefelmetalls den des electronegativen dreimal übersteigt), mit überschüssigem Schwefelantimon besteht. Kochendes Wasser an und für sich wird aus derselben Schwefelantimonnatrium mit Ueberschuß von Schwefelantimon nebst einer geringen Menge Antimonoxydnatrons aufnehmen. Das dem Auflösungsmittel zugefügte kohlensaure Natron hingegen löst in der Kochhitze nicht allein einen Antheil des antimonoxydnatronhaltigen Crocus, wie dies aus dem oben angeführten Verhalten zu letzterm hervorgeht, sondern auch Schwefelantimon unverändert auf, wie dies die Versuche von Berzelius darthun,

und erst, wenn die Lösung gänzlich mit den Bestandtheilen der Hepar gesättigt ist, können wir zwei in der Flüssigkeit Statt habende gegenseitige Zersetzungen annehmen.

1) Die, welche durch die Einwirkung des kohlensauren Alkalis auf einen Theil des aufgelösten Schwefelantimons in der Kochhitze herbeigeführt wird, wobei wiederum die Bildung der mehrerwähnten Producte Statt findet.

2) Die, *nur durch längeres Kochen* der gesättigten Lösung Statt findende gegenseitige Zerlegung des Antimonoxydnatrons mit einem andern Theile Schwefelantimons. Da indess die Menge des aufgenommenen Antimonoxydnatrons nicht so bedeutend ist, daß selbiges mit der ganzen Portion des durch das kohlensaure Natron und Schwefelantimonnatrium unverändert aufgenommenen Schwefelantimons sich gegenseitig zersetzen könnte, so muß beim Erkalten der Lösung ein Gemenge von Crocus mit geringem Gehalte an Antimonoxydnatron (dessen Bildung dann jedoch nur der fortwährenden langsamen Einwirkung des kohlensauren Alkalis auf das gelöste Schwefelantimon zuzuschreiben sein möchte) und überschüssigem Schwefelantimon niederfallen. Der Beweis übrigens, daß die gegenseitige Zersetzung des Antimonoxydnatrons und Schwefelantimons nicht während des Erkaltes vor sich gehen kann, sondern daß dieselbe lediglich nur Folge des längern Kochens ist, wird meiner Ansicht nach dadurch geführt, daß wenn man, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur kurze Zeit erhitzt, stets ein stark alkalihaltiges Product beim Erkalten niederfällt.

Wir wissen ferner, daß der nach dem bisherigen Verfahren dargestellte Kermes nie von gleicher Beschaf-

fenheit ausfallen kann, da nicht allein die Dauer des Schmelzens der Hepar, sondern, wie angeführt, auch die des Kochens, dann die Verdünnung der Lauge, welche nie so genau beibehalten werden kann, und endlich das raschere oder langsamere Abkühlen einen bedeutenden Einfluß auf die Beschaffenheit des zu erhaltenden Präparats ausüben.

Die Darstellung des officinellen Kermes versuchte ich deshalb auf eine von dem gewöhnlichen Verfahren etwas abweichende Weise. Eine ähnliche Verbindung, wie die, welche man durch Verdünnen des mit frisch-gefälltem Schwefelantimon gemengten Antimonchlorürs mit Wasser erhält (Crocus), versuchte ich durch Vertheilung frisch gefällten Schwefelantimons in einer Brechweinsteinlösung und Hinzufügen einer Lösung von kohlen-saurem Natron zu bekommen. Der sich bildende Niederschlag von Antimonoxyd fällt, wenn man bei richtig getroffenem Verhältnisse die Mischung unter öfterm Umschütteln hat stehen lassen, mit dem Schwefelantimon *chemisch* verbunden nach kurzer Zeit als orangeroths schweres krystallinisches Pulver zu Boden, welches bei überschüssigem Oxyde mehr ins Gelbe übergeht. Es gelingt auch mit bereits getrocknetem, in Wasser wieder möglichst fein zertheiltem Schwefelantimon diese Verbindung darzustellen.

Doppelt kohlen-saures Natron verhält sich dem einfach kohlen-sauren ähnlich.

Nicht der ganze Oxydgehalt des Brechweinsteins wird auf diese Weise ausgefällt, da, wie bekannt, ein Theil des ersteren so innig gebunden bleibt, daß selbst ein großer Ueberschuß von Alkali denselben nicht abzuscheiden vermag. Nach Versuchen sind von der in

100 Theilen Brechweinsteins enthaltenen Menge Oxyds 7,03 Theile durch Ueberschufs von Alkali unfällbar.

Die erhaltene *gut ausgewaschene Verbindung* zeigte sich nach dem Trocknen unter der Lupe ebenfalls krystallinisch. Mit verdünnter Salzsäure behandelt liefs nach Abscheidung des aufgenommenen Oxydes durch Schwefelwasserstoffwasser, die verdampfte Flüssigkeit bei angewandten chemischreinen Substanzen kaum eine geringe Menge Alkalis wahrnehmen. Enthielt der Brechweinstein weinsauren Kalk, so kann selbiger bei einer Prüfung des so dargestellten Crocus auf Alkaligehalt leicht zu Irrungen Anlaß geben, wenn man nicht die Vorsicht gebraucht, den etwaigen Kalkgehalt vorher zu entfernen.

Um einen möglichst reinen Kermes zu erhalten, löse man 167,5 Theile *reinen* Brechweinsteins in ihrem 60fachen Gewichte Wassers und leite in die filtrirte Lösung so lange Schwefelwasserstoffgas, als dadurch noch eine Fällung hervorgebracht wird, erwärme darauf die Mischung, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas fast verschwunden ist, bringe den erhaltenen Niederschlag aufs Filtrum und wasche denselben zu wiederholten Malen mit reinem Wasser. Das Gewicht des so erhaltenen Schwefelmetalls beträgt 72 Theile. Durch gelindes Pressen zwischen Fließpapier entfernt man den grössten Theil des Wassers aus dem Niederschlage und bringt ihn vom Filtrum in eine Flasche, worin er mit 1920 Theilen Wassers durch starkes Schütteln *möglichst fein zertheilt* wird.

Jetzt fügt man 75,5 Theile im 15fachen seines Gewichts Wasser gelösten Brechweinsteins (nach der Berechnung eigentlich nur 65 Theile, da aber, wie wir gesehen haben, 7,03 des Oxyds aus 100 Theilen Brechweinsteins

durch kohlen-saures Alkali nicht gefällt werden und dies für 65 Theile 4,57 beträgt, so mußte die Menge des Brechweinsteins um 10,5 vermehrt werden) und zuletzt eben so viel im 8fachen seines Gewichts Wasser gelösten trocknen kohlen-sauren Natrons unter Umschütteln hinzu. Die Mischung läßt man unter öfterem Schütteln 12 Stunden lang stehen.

Das Voluminöse des Schwefelantimons schwindet nach dem Zusatze der Lösung des kohlen-sauren Natrons fast ohne Farbenveränderung sehr bald, und es setzt sich der gebildete Kermes von fein pulveriger Beschaffenheit am Boden des Gefäßes ab. Man nimmt denselben aufs Filtrum und süßt so lange mit kaltem am besten luftfreiem Wasser aus, bis einige Tropfen desselben beim Verdampfen keinen Fleck mehr hinterlassen. Sollte der Fall eintreten, daß während des Aussüßens etwas vom Kermes mit durchs Filtrum ginge, welches seiner Zartheit wegen sehr leicht geschieht, und namentlich dann der Fall ist, wenn die Flüssigkeit, in der er sich bildete, abgelaufen ist, so füge man dem Waschwasser anfänglich nur einige Tropfen kohlen-saurer Ammoniaklösung bei; später ist diese Vorsicht nicht mehr nöthig.

Wünscht man das möglichst reine Natriumhyposulfantimonit zur Kermesbereitung auf diesem Wege anzuwenden, so löse man 288 Theile des krystallisirten Salzes in der oben angegebenen Menge luftfreien Wassers, fälle mit verdünnter Schwefelsäure das Schwefelmetall aus (der im Anfange der Fällung orangerothe Niederschlag erhält sehr rasch eine schöne kermesbraune Färbung), wasche selbiges so lange, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt, und verfähre damit genau so, wie oben angegeben.

Auch bereits getrocknetes Schwefelantimon kann man jedoch weniger gut als frischgefälltes zur Kermesbereitung anwenden, da bei erstem keine so feine Vertheilung mehr möglich ist. Man behandelt dann ebenfalls 72 Theile desselben, wie oben angezeigt wurde.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Präparat wird in gelinder Wärme getrocknet.

Die Eigenschaften des nach obiger Vorschrift dargestellten Kermes sind folgende:

Er bildet im getrockneten Zustande zusammengeinterte Stückchen von dunkelbraunrother Farbe und muschlichem Bruch, die sich leicht zu einem zarten lebhaft rothbräunlichen Pulver zerreiben lassen (hat man zur Darstellung Natriumhyposulfantimonit angewandt, so erhält man denselben von etwas dunklerem Farbentone), giebt unter der Lupe keine glänzend krystallinischen Theile zu erkennen, und auf Papier gerieben einen lebhaft rothbräunlichen Strich.

Aetzkalklauge löst ihn unter Zurücklassung der gelben Verbindung, *concentrirte Salzsäure* aber ohne die geringste Trübung beim Erhitzen auf; dieses findet jedoch nur Statt, wenn das Auswaschen des Kermes nicht *zu lange* fortgesetzt wurde, ist dies geschehen, so löst er sich bis auf eine äusserst geringe Opalisirung. Der aus dem Natriumhyposulfantimonit dargestellte läst bei gleicher Behandlung mit concentrirter Salzsäure stets eine geringe Spur Schwefels unaufgelöst zurück, welches wohl nur der durch die Einwirkung der Atmosphäre auf das Salz herbeigeführten geringen Zersetzung desselben zuzuschreiben ist. *Verdünnte Salzsäure* entzieht demselben in der Kälte, und *verdünnte Weinsäure* in der Hitze bedeutende Mengen von Oxyd und Spuren Alkalis. Hiernach verhält sich der nach dieser Methode

dargestellte Kermes bis auf die Aggregationsform dem aus *Hepar antimonii* dargestellten ganz gleich.

Die Darstellung des oxydhaltenden Kermes aus reinem Brechweinstein mag auf den ersten Blick vielleicht unvortheilhafter und umständlicher erscheinen, als sie wirklich ist. Es bringt indeß diese Preparationsmethode durchaus keinen Verlust mit sich, da die dabei erhaltenen Nebenproducte theils wieder zur Bereitung eines reinen Brechweinsteins, theils auf Natronweinstein benutzt werden können, und man außerdem noch eine Ersparung an Feuerung und Gefäßen hat.

Mit Gewißheit aber glaube ich behaupten zu dürfen, daß der nach dieser, wenn auch von der ursprünglichen Bereitungsart durchaus abweichenden Methode dargestellte officinelle Kermes, nur von stets gleicher Beschaffenheit ausfallen kann, was, aus den oben angeführten Gründen, bei dem durch Kochen bereiteten nie der Fall sein wird.

C.

Ansicht über die Zusammensetzung des officinellen Kermes.

Wenn wir die durch die Analysen von Brandes und Liebig gefundene Zusammensetzung des ursprünglich officinellen Kermes als normal anerkennen, so möchte darnach dessen Identität mit dem Rothspießglanzerze dennoch nicht geradezu anzunehmen sein.

Der Alkaligehalt des Kermes, auf den wir bei näherer Betrachtung stoßen, ist keine zufällige Beimengung, sondern rührt, da wir es hier mit einem oxydhaltenden Präparate zu thun haben, nur von Antimonoxynatron her, wie auch Brandes angegeben hat.

Nehmen wir nun im Kermes $2 \frac{2}{3}$ Natron an und berechnen dafür nach der Sättigungscapacität des Anti-

monoxyds die Menge des letztern, welche erforderlich ist, das Natron zu sättigen, so finden wir diese = 9,75. Ziehen wir diese 9,75 $\frac{\circ}{\circ}$ Antimonoxyd von den als constant angenommenen 28 $\frac{\circ}{\circ}$ ab, so bleiben noch 18,25 $\frac{\circ}{\circ}$ übrig. Es sind diese mit Schwefelantimon vereinigt.

H. Rose hat gezeigt, daß im Rothspießsglanzerze $\frac{1}{3}$ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und $\frac{2}{3}$ desselben mit Schwefel zu Schwefelantimon vereinigt sind; ferner daß der durch Mischen so eben niedergeschlagenen Schwefelantimons mit Antimonchlorür und Wasser erhaltene Crocus von ähnlicher Zusammensetzung sei, obschon er in seiner Aggregationsform von erstem ganz verschieden ist. Es ist in diesen Verbindungen kein Alkaligehalt gefunden worden, wenngleich die letztere dem äußern Anscheine nach sehr viel Aehnlichkeit mit dem Crocus hat, welcher durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Schwefelantimon gebildet wird. Es geht daraus hervor, daß der künstlich bereitete Crocus in zwei Formen auftritt:

1) als dem Rothspießsglanzerze identisch,

2) aber mit einem Antheile Antimonoxydalkalis verbunden, wie dies im Kermes der Fall ist. Diese Verbindung scheint einer Verwandtschaft des Antimonoxydalkalis zum Crocus, welcher dem Rothspießsglanzerze identisch ist, ihre Entstehung zu verdanken zu haben, da sie überhaupt nur bei Gegenwart von Alkali erzeugt wird, woraus denn hervorgeht, daß der Alkaligehalt im Kermes allerdings zu seiner Zusammensetzung gehört. Nach dem Angeführten würden aber 42,27 Schwefelantimon erforderlich sein, um mit den noch übrigen 18,25 $\frac{\circ}{\circ}$ Antimonoxyd die dem Rothspießsglanzerze identische Verbindung zu bilden.

Hiernach bestände der officinelle Kermes in 100 Theilen aus:

Antimonoxynatron	11,75
Crocus (dem Rothspießglanzerze ident.) ..	60,52
Schwefelantimon	27,73
	<u>100,00.</u>

Nehmen wir hingegen, was vielleicht das Richtigere sein möchte, nur $1\frac{1}{2}\%$ Natron darin an, so erhalten wir für 100 Theile:

Antimonoxynatron	9,52
Crocus (dem Rothspießglanzerze ident.) ..	66,25
Schwefelantimon	24,23
	<u>100,00</u>

wonach man also den officinellen Kermes zu betrachten hätte als bestehend aus 1 At. Schwefelantimon und 3 At. antimonoxydalkalihaltigem Crocus.

Obgleich sich aber die Verhältnisse so herausstellen, als könnte man den officinellen Kermes als eine wirkliche chemische Verbindung ansehen, so möchte dies doch in Zweifel gezogen werden müssen, wenn man bedenkt, wie es nach dem oben angegebenen Verfahren möglich ist, den Kermes von jedem beliebigen Oxydgehalte zu bekommen, und sähen wir uns dann genöthigt, eben so viele chemische Verbindungen von Oxyd mit Schwefelantimon und Antimonoxydalkali anzunehmen, als wir deren auf diese Weise darzustellen vermögen.

Es scheint mir demnach hieraus hervorzugehen, daß man den officinellen Kermes nicht als eine wirkliche chemische Verbindung, sondern lediglich nur als eine *Zusammenfällung von antimonoxydalkalihaltigem Crocus und Schwefelantimon* zu betrachten habe.