ANNALEN DER PHARMACIE.

VII. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber den Mineralkermes *)

VON

Justus Liebig.

In seiner meisterhaften Untersuchung über die Schwefelmetalle fand Berzelius, daß gewöhnliches Schwefelantimon sich gegen Alkalien auf eine andere Weise verhalte als wie Schwefelarsenik, daß es sich nicht vollkommen im Aetzkali auflösen lasse, sondern daß hierbei eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd und Kali zurückbleibe; er zeigte ferner, daß Algarothpulver in dem Zustande wie es aus Chlorantimon durch Wasser niedergeschlagen ist, sich mit Schwefelantimon, dargestellt auf nassem Wege, zu einer ähnlichen gelben Verbindung vereinige, und daß Schwefelkalium (K S) eine reichliche Menge Schwefelantimon auflöse, aber in der Wärme mehr als in der Kälte, woher es komme, daß eine in der Wärme gesättigte Auflösung den Ueberschuß beim Erkalten oder durch Zusatz von Wasser in Gestalt eines braunen Pulvers absetzt. Dieser Niederschlag, welchen Berzelius *Kermes* nennt, enthält kein Antimonoxyd, seiner Bereitungsart nach kann er kein Oxyd enthalten, allein diese ist von der des gewöhn-

*) Für die Annalen der Pharmacie bearbeiteter Artikel aus dem Wörterbuch der Chemie von Poggendorff und Liebig

lichen Kermes der Pharmazeuten so verschieden, daß ein Rückschluß auf die Natur des letzteren nur durch weitere Versuche gerechtfertigt werden konnte. In der That hat Berzelius bei der Darstellung des Kermes nach der alten Methode beim Kochen des gewöhnlichen Schwefelantimons mit kohlensaurem Kali gefunden, daß in der Flüssigkeit, woraus sich der Kermes abgesetzt hatte, kaum eine Spur einer Schwefel- oder Antimon-Verbindung zurückbleibe, und daß dabei keine Kohlensäure entweiche; daraus ging denn hervor, daß das Schwefelantimon bei seiner Umwandlung in Kermes nicht verändert werde, daß die Zusammensetzung beider Präparate gleich und daß nur die Art der Darstellung dem Kermes die verschiedenen Eigenschaften mittheile, die ihn sonst vor dem gewöhnlichen Schwefelantimon so sehr auszeichnen. Den eigentlichen Kermes hat Berzelius nie untersucht und diesem Umstand ist es allein zuzuschreiben, daß man über die wahre Natur desselben so wenig Uebereinstimmung in den späteren Untersuchungen findet. Eine mißverstandene Anwendung einer rein theoretischen Frage hat in der Pharmacie hinsichtlich dieses Präparats große Verwirrung herbeigeführt. Die Existenz eines Schwefelantimons, dargestellt auf nassem Wege, eines sogenannten *oxydfreien Kermes*, war die Veranlassung, daß man den Oxydgehalt des gewöhnlichen Kermes für zufällig erklärte und die Bestrebungen wissenschaftlicher Pharmaceuten waren von jetzt an auf die Darstellung eines von dieser *Verunreinigung* freien Präparats gerichtet. Man hat der Medizin damit keinen Dienst geleistet; dieses Arzneimittel, in früherer Zeit so geschätzt, ist an den meisten Orten, als ein sehr unzuverlässiges Präparat von den Aerzten verlassen worden, die Ursache hat man gewiß in den veränderten Bereitungsarten zu suchen; ich sah mich hierdurch um so mehr veranlaßt, diesen Gegenstand nach allen seinen Verzweigungen hin zu untersuchen.

Es ist eine völlig bewiesene Thatsache, daß der Niederschlag den man aus Brechweinstein oder Chlorantimon mit

Schwefelwasserstoffsäure erhält, frei von Antimonoxyd ist; alle die sich mit der Untersuchung desselben beschäftigt haben, stimmen darin überein, daß es Schwefelantimon ist, verbunden mit einer gewissen Menge Wasser, die es beim Trocknen in der Wärme vollständig verliert; wenn man diesen Niederschlag Hermes nennt, so ist die Frage über die Existenz von oxydfreiem Hermes längst entschieden. Es bedarf aber keiner Erörterung, daß diese Verbindung mit dem pharmaceutischen Präparat nicht identisch seyn kann; weder die Farbe noch die Bereitungsarten Beider geben für diese Voraussetzung den leisesten Grund ab; im Gegentheil haben alle Chemiker in dem Hermes der Pharmaceuten bei der Untersuchung Bestandtheile gefunden, welche der Annahme, daß es Schwefelantimon auf nassem Wege sey, widerstreiten. Nur ein einziger Chemiker hat durch Reduction des officinellen Hermes mittelst Wasserstoffgas, aus demselben nicht die Quantität metallisches Antimon erhalten, welche man daraus erhalten müßte, wenn seine Zusammensetzung dieser Annahme entspräche.

Man hat ferner nach Verfahrungsweisen, welche mit der alten Methode zur Darstellung des Hermes keine Aehnlichkeit haben, Präparate dargestellt, die dem officinellen Hermes in den äußern Eigenschaften ähnlich sind, aber die eben so wenig wie der Niederschlag aus Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffsäure freies Antimonoxyd enthalten; der letztere ist aber in der Farbe von diesen Präparaten durchaus verschieden und man weiß bis jetzt noch nicht, ob diese Verschiedenheit sich nicht auch auf die Zusammensetzung Beider erstreckt.

Die Erklärung über die Bildung des Hermes muß aus dem Verhalten des Schwefelantimons zu reinen und kohlensauren Alkalien erschlossen werden können. Ich habe deshalb dieses Verhalten zu dem Anfangspunkte meiner Versuche gemacht; ich habe mich anstatt des gewöhnlichen Schwefelantimons stets des Niederschlags bedient, den man aus einer sehr verdünnten klaren Auflösung von Chloranti-

mon in Chlorwasserstoffsäure mittelst Schwefelwasserstoffsäure erhält, er wurde zu allen Versuchen in dem feuchten Zustande angewendet, so wie man ihn nach sorgfältigem Auswaschen bekommt. Man weiß, daß dieser Niederschlag, den ich zur Unterscheidung Schwefelantimonhydrat nennen will, eine gewisse Menge Chlorantimon beigemischt enthält, im Fall er aus einer concentrirteren Auflösung erhalten worden ist.

Verhalten des Schwefelantimonhydrats zu den Alkalien.

Die Wirkung des Aetzkalis auf gepulvertes Schwefelantimon ist durch die Versuche von Berzelius mit völliger Gewißheit bekannt: es wird davon augenblicklich in ein citronengelbes Pulver verwandelt, und man findet in der Flüssigkeit die von diesem Körper abfiltrirt wird, Schwefelkalium und Schwefelantimon; wenn man sie mit einer Säure versetzt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffsäure und das Schwefelantimon scheidet sich als brauner, im sehr verdünnten Zustande als feuerrother flockiger Niederschlag ab. Darnach scheint es also, als ob das Schwefelantimon in der Kälte nur durch Hülfe von dem gebildeten Schwefelkalium aufgelöst erhalten werde.

Das gelbe Pulver, was sich bei der Zersetzung des Schwefelantimons gebildet hat, ist von Berzelius noch näher untersucht worden: es ist eine Verbindung von Kali, Antimonoxyd und Schwefelantimon. An verdünnte Chlorwasserstoffsäure tritt es in der Kälte Kali und Antimonoxyd ab und es bleibt eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd mit derselben Farbe unauflöst zurück, die Zusammensetzung dieser letzteren ist unbekannt. Man hat mit allem Recht den Crocus der Alten mit der kalihaltigen gelben Verbindung verglichen; nach den älteren Vorschriften zu seiner Bereitung muß er in der That Kali, Antimonoxyd oder antimonige Säure und Schwefelantimon enthalten.

Schwefelantimonhydrat verhält sich gegen Kali auf eine andere Weise, es löst sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte leicht und ohne Rückstand auf, die Auflösung st

farblos und kann mit Wasser ohne Veränderung gemischt werden; setzt man derselben Chlorwasserstoffsäure zu, so scheidet sich Schwefelantimonhydrat mit seiner ursprünglichen Farbe wieder ab, ohne daß das geringste Aufbrausen oder eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure bemerklich wäre und ohne daß in der Flüssigkeit eine Antimonverbindung zurückbleibt. Die Auflösung des Schwefelantimonhydrats in Kalilauge kann in der Kälte, ohne daß sich etwas absetzt, so concentrirt erhalten werden, daß bei dem Zusatz von Säure das Gemisch zu einer dicken Masse gerinnt.

Das Verhalten dieser Auflösung gegen Säuren kann unter diesen Umständen nicht anders seyn. Wenn man voraussetzt, daß das Schwefelantimon in Kali unter Zersetzung sich auflöst, so muß sich auf der einen Seite Schwefelkalium und auf der andern Antimonoxyd bilden, indem die zugesetzte Säure das erstere zersetzt, wird die gebildete Schwefelwasserstoffsäure genau hinreichend seyn, um das gebildete Antimonoxyd wieder in Schwefelantimon zu verwandeln.

Die Frage, in welchem Zustande ein Schwefelmetall in der Auflösung eines Alkalis enthalten sey, läßt sich durch directe Versuche nicht entscheiden; wenn es aber auch für die Erklärung der Erscheinungen ganz gleichgültig ist, ob hierbei eine Zersetzung vor sich geht oder nicht, so bleibt es für die speculative Chemie immer ein Problem, was noch gelöst werden muß. Das Verhalten der Auflösung des Schwefelantimonhydrats in Aetzkali gegen kohlensaure Alkalien scheint zu zeigen, daß man die Zersetzung nicht unbedingt annehmen darf.

Wenn man diese Auflösung mit vielem Wasser verdünnt und alsdann kohlensaures Ammoniak hinzusetzt, so wird unverändertes Schwefelantimonhydrat mit Orange-Farbe niedergeschlagen und ohne daß eine Schwefel- oder Antimon-Verbindung in der Flüssigkeit zurückbleibt. Doppelt-kohlensaures Natron und Kali wirken auf dieselbe Art, nur sind die Niederschläge nicht gelbroth, sondern von Hermes-

farbe; einfach kohlensaures Kali und Natron bewirken anfänglich keine Fällung, nach einiger Zeit erstarrt aber die Mischung zu einer gallertartigen durchscheinenden Masse. Keine Schwefelungsstufe des Kaliums wird durch doppelt-kohlensaure Salze zerlegt; eben so wenig wird davon eine Auflösung des Schlipfeschen Schwefelsalzes verändert.

Die Unauflöslichkeit des Schwefelantimonhydrats in kohlensauren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur, durch welche seine Abscheidung aus seiner Auflösung in Aetzkali bewirkt wird, steht mit der Bildung des pharmaceutischen Hermes im Zusammenhang. Seine Zusammensetzung scheint aber hauptsächlich durch das Verhalten von überschüssigem Schwefelantimon und des Antimonoxyds zu seiner Auflösung in Kali bedingt zu werden.

Wenn man zu Kalilauge mehr Schwefelantimonhydrat zusetzt, als sie in der Kälte aufzulösen vermag, so nimmt der Ueberschuss eine Hermesfarbe an, wird dieser mit der Flüssigkeit erhitzt, so treten nun alle Erscheinungen ein, die man aus dem Verhalten von gewöhnlichem gepulvertem Schwefelantimon gegen Kali kennt, durch die ganze Masse der Flüssigkeit bildet sich ein citrongelber Niederschlag und sie enthält nun Schwefelkalium und Schwefelantimon in der Auflösung. Setzt man derselben kalt doppelt-kohlensaures Kali zu, so wird alles Schwefelantimon in Gestalt eines dunkel kermesfarbigen aufgequollenen Niederschlags gefällt, und die davon durch Filtration geschiedene Flüssigkeit enthält Schwefelkalium, sie entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffsäure und meistens wird dadurch eine geringe Menge Goldschwefel niedergeschlagen, dessen Bildung auf der Einwirkung der Luft beruht.

Bringt man in die Auflösung des Schwefelantimonhydrats in Aetzkali, feuchtes Antimonoxyd oder frischgefälltes Algarothpulver, so veranlaßt dieses augenblicklich eine Zersetzung, es verwandelt sich in die gelbe pulverige Verbindung von Kali, Antimonoxyd und Schwefelantimon und die Flüssigkeit enthält jetzt keine Antimonverbindung mehr.

Die Eigenschaft des Schwefelantimons mit Antimonoxyd und Kali, eine im Wasser unauflösliche Verbindung zu bilden, veranlaßt also in seiner alkalischen Auflösung bei *Ueberschuß* von Schwefelantimon *in der Wärme* oder bei Gegenwart von Antimonoxyd *in der Kälte* eine Zersetzung und die Entstehung dieser gelben Verbindung.

Schwefelantimonhydrat ist in kohlensaurem Natron in der Kälte unauflöslich, in der Wärme löst es sich hingegen leicht und ohne Rückstand zu einer ganz ungefärbten Flüssigkeit darin auf; bei der Auflösung bemerkt man sehr deutlich eine Gasentwicklung von entweichender Kohlensäure und wenn man die Flüssigkeit erhalten läßt, so bildet sich ein Niederschlag von der Farbe des officinellen Kermes.

Wenn man diesen Niederschlag ausgewaschen oder unausgewaschen in feuchtem Zustande mit verdünnter Weinsäure kocht, so veranlaßt in dieser nachher Schwefelwasserstoffsäure eine reichliche Fällung von Schwefelantimonhydrat, zum Beweis, daß der Niederschlag Antimonoxyd enthielt, das er an die Säure abgegeben hatte. Die alkalische Flüssigkeit, woraus sich der Kermes abgesetzt hatte, enthält Schwefelnatrium, denn Bleisalze werden davon geschwärzt und Säuren entwickeln daraus neben Kohlensäure Schwefelwasserstoffsäure.

Das kohlensaure Natron verhält sich demnach gegen Schwefelantimonhydrat in der Wärme genau wie eine Auflösung von Aetzkali gegen einen Ueberschuß desselben. Wenn man annehmen will, daß das kohlensaure Natron Schwefelantimonhydrat in dem Moment der Auflösung unverändert aufnimmt, so geht in jedem Fall bei der Abscheidung während des Erhaltens eine Zersetzung vor sich; denn indem sich Schwefelnatrium bildet, so muß auf der andern Seite eine entsprechende Menge Antimonoxyd entstehen, welches mit dem andern Theil des aufgelösten Schwefelantimons als Kermes niederfällt.

Die Farbe und Zusammensetzung des Kermes, der aus

einer heißen Auflösung von Schwefelantimonhydrat in kohlensaurem Natron, beim Erkalten niederfällt, ist sehr verschieden.

Wenn man das kohlensaure Natron mit dem Schwefelantimonhydrat nur so lange in der Wärme erhält als man nöthig hat, um die Auflösung zu bewirken, und alsdann sogleich erkalten läßt, so erhält man einen milchfarbigen graubraunen flockigen Niederschlag von Hermes. Erhitzt man ihn nach dem Abwaschen mit verdünnter Weinsäure, so wird seine Farbe lebhafter, und die Säure löst neben Antimonoxyd noch Natron auf; die alkalische Flüssigkeit, woraus sich dieser Hermes abgesetzt hatte, enthält kaum bemerkbare Spuren von Antimon oder Schwefelnatrium.

Wenn aber die Auflösung eine Stunde und länger im Sieden erhalten wird, so erhält man nach dem Erkalten einen sehr schönen Hermes, der sich nicht flockig sondern pulverig krystallinisch absetzt; mit verdünnter Weinsäure gekocht löst diese, ohne seine Farbe merklich zu erhöhen, so wie aus dem früheren, eine beträchtliche Menge Antimonoxyd auf, aber nur eine kleine kaum bemerkbare Spur Natron. Die alkalische Flüssigkeit enthält Schwefelnatrium, und giebt mit Säuren einen Niederschlag von Goldschwefel.

Die Dauer des Kochens hat mithin auf die Zusammensetzung und die äußere Beschaffenheit des Hermes entschiedenen Einfluß; bei längerer Berührung mit der Luft oxydirt sich ein Theil des Natriums, des erzeugten Schwefelnatriums, und giebt seinen Schwefel an einen Theil Schwefelantimon ab, es entsteht in der Flüssigkeit Goldschwefel, welchen das übrige Schwefelnatrium in der Auflösung zurückhält; im entgegengesetzten Falle fällt alles oder ein Theil des gebildeten Schwefelnatriums in chemischer Verbindung mit dem Hermes nieder und wird bei dem Auswaschen wieder theilweise zersetzt.

Der oben erwähnte oxydhaltige Hermes unterscheidet sich von Schwefelantimonhydrat außer seiner Farbe sogleich durch sein Verhalten zu Kalilauge, denn er löst sich darin

nur theilweise auf und hinterlässt ein citronengelbes Pulver, die schon oft erwähnte Verbindung von Kali, Antimonoxyd und Schwefelantimon.

Die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man gepulvertes käufliches Schwefelantimon mit concentrirter Aetzkallilauge zusammenbringt, ist gelblich gefärbt; filtrirt man sie von dem gelben Rückstande ab und vermischt sie mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali oder Natron, so erhält man einen reichlichen aufgequollenen Niederschlag von der Farbe des gewöhnlichen Kermes. Wird dieser Niederschlag nach dem Auswaschen mit verdünnter Weinsäure gekocht, so nimmt diese keine Spur Antimonoxyd daraus auf, Salzsäure entzieht ihm aber, indem seine Farbe lebhafter wird, eine gewisse Portion Alkali. Erhitzt man ihn trocken in einem Strome Wasserstoffgas, so erhält man metallisches Antimon, gemengt mit einer im Wasser leicht-auflöselichen Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium. In Aetzkallilauge ist er leicht und ohne Rückstand löslich.

Kermes nach der Methode von Cluzel.

Die Meinungen über die Zusammensetzung des nach der Cluzelschen Methode dargestellten Kermes sind getheilt. Es ist eine positive Thatsache, daß der theoretischen Ansicht entgegen, die den Kermes der Offizinen für Schwefelantimon erklärt, alle Chemiker die sich mit der Untersuchung dieses Präparates beschäftigten, eine gewisse Portion Antimonoxyd darin aufgefunden haben. Nur ein Chemiker, veranlaßt durch die genaue Bestimmung des Gehalts an metallischem Antimon, der in seinen Versuchen zwischen 70 — 73 p. c. wechselte, hat die Meinung festgestellt, daß er in seiner Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Schwefelantimon identisch sey.

In der Voraussetzung, daß der Gehalt an Antimon in dem Cluzelschen Kermes in der Frage über einen Oxyd-gehalt für sich nicht entscheiden könne, habe ich es nicht

für überflüssig gehalten mich durch weitere Versuche darüber zu unterrichten.

Es wurde feingepulvertes Schwefelantimon mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron 10 Minuten in einem Kolben gekocht; die Oeffnung desselben war mit einer Glasröhre verschlossen, die in Wasser tauchte, so daß nur während dem Filtriren Luft mit der Flüssigkeit in Berührung kommen konnte. Die heiße abfiltrirte Flüssigkeit wurde schnell abgekühlt, indem man das verschlossene Gefäß mit kaltem Wasser umgab. Der gebildete Kermes war flockig und milchfarbig; ein Theil wurde auf einem Filter einigemal mit kaltem Wasser abgekühlt, eine andere Portion so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Verdampfen keinen Fleck mehr hinterließ. Beide Niederschläge noch feucht mit verdünnter Weinsäure gekocht, gaben an diese so viel Antimonoxyd ab, daß Schwefelwasserstoffsäure eine reichliche Fällung darin hervorbrachte. Die Farbe des Kermes wurde durch Behandlung mit Säure etwas erhöht und die Säure hatte neben Antimonoxyd noch Natron aufgenommen.

Die Auflösung des kohlensauren Natrons, aus der sich der Kermes abgesetzt hatte, fällte Bleisalze schwarz, es war mithin Schwefelnatrium gebildet worden, was nicht allein eine Zersetzung des kohlensauren Natrons voraussetzt, sondern auch die Bildung von Antimonoxyd erklärt. In Aetzkali löst sich dieser Kermes unter Hinterlassung von der mehrerwähnten gelben pulverigen Verbindung auf.

Eine andere Portion Schwefelantimon ließ man mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eine Stunde lang in einem offenen Kolben fortwährend sieden. Bei dem Erkalten wurden die nämlichen Vorsichtsmaasregeln wie in dem vorhergehenden Versuche beobachtet. Der niedergefallene Kermes war von schöner lebhafter brauner Farbe, und nicht flockig sondern pulverig körnig. Nach dem Auswaschen löste kochende verdünnte Weinsäure, ohne daß sich seine Farbe merklich änderte, eine beträchtliche Menge

Antimonoxyd daraus auf. Beim vollkommenen Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure, Fällung des Antimons mit Schwefelwasserstoff, erhielt man aus der Flüssigkeit beim Verdampfen ebenfalls Spuren von Chlornatrium. Gegen Kalilauge verhielt sich dieser Kermes wie der vorige.

Das gewöhnliche Schwefelantimon verhält sich demnach gegen kohlensaures Natron auf nassem Wege genau wie Schwefelantimonhydrat unter denselben Umständen.

Der Alkaligehalt des Hermes würde vielleicht erklären können, warum man bei der Reduktion des Hermes mit Wasserstoffgas weniger Antimon erhält, als man erhalten müßte, wenn es aus 2 At. Schwefelantimon und 1 At. Antimonoxyd zusammengesetzt wäre, ein wirklich genügender Aufschluß läßt sich aber nur von einer genauen und sorgfältigen Analyse erwarten.

Ich habe mich begnügt, bei einigen Proben Kermes, die mir vom Professor Geiger eigends zu diesem Zweck zugestellt wurden, und welche er unter seinen Augen bereiten ließ, den Oxydgehalt annäherungsweise durch Reduction in einem Strome trocknen Wasserstoffgases zu bestimmen.

Man hat sehr auf die Hartnäckigkeit Bedacht zu nehmen, mit welcher der Kermes hygroskopisches oder vielleicht chemisch gebundenes Wasser zurückhält; ich habe bemerkt, daß er zuweilen selbst nach zwei Tagen, während welcher Zeit er beständig in siedendem Wasser erhitzt worden war, noch an seinem Gewichte abnahm.

I. 0,930 Gr. lieferten 0,663 Rückstand u. 0,054 Wasser.

II. 1,011 — — 0,722 — — 0,050 —

III. 1,108 — — 0,805 — — 0,056 —

IV. 2,052 — — 1,513 — — 0,150 —

Der Kermes N. I. war in heißes, N. II. in kaltes, N. IV. nicht in Wasser filtrirt. Der Rückstand beträgt für

I.	—	71,3 p. c.
II.	—	72 —
III.	—	73,8 —
IV.	—	72,6 —

Die Quantität Metall, welche Professor H. Rose bei seinen Versuchen erhielt, stimmt mit diesen Zahlen ganz nahe überein, der Unterschied liegt nur darin, daß in den meinigen niemals reines Antimon erhalten worden ist, sondern daß das Metall immer mit einer Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium umgeben war. Ich habe nach Beendigung der Reduction Chlorgas durch die Glasröhre geleitet und nach vollkommener Verflüchtigung des Chlorschwefels und Chlorantimons $1\frac{1}{2}$ bis 2 p. c. Chlornatrium erhalten.

Berechnet man nach dem erhaltenen Wasser den Gehalt an Antimonoxyd in dem Hermes, so entspricht dieser ganz übereinstimmend 26 — 28 p. c.

Nach diesem Gehalt an Oxyd wäre der officinelle Hermes in seiner Zusammensetzung mit dem Rothspießglanzerz identisch; man hat, und wie ich glaube ganz mit Unrecht, das Rothspießglanzerz mit dem Crocus der Alten verglichen, aus keinem andern Grunde als weil beide Oxyd enthalten, denn sie haben weder in der Farbe noch in ihren übrigen Eigenschaften Aehnlichkeit. Der durch Schmelzung nach den alten Vorschriften bereitete Crocus enthält aber 12 bis 16 p. c. Kali, die zu seiner Zusammensetzung gehören.

Aus der Auflösung des kohlensauren Natrons, aus welcher sich der Hermes abgesetzt hat, schlägt sich nach einiger Zeit auf die Wände des Gefäßes ein weißes krystallinisches Pulver nieder, welches oxydirtes Antimon und Alkali enthält. Die Flüssigkeit entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas und es schlägt sich Goldschwefel nieder.

Die Bildung eines antimonigsauren Alkalis tritt aber nur dann ein, wenn die Luft Zutritt zu der Flüssigkeit hat. In verschlossenen Gefäßen scheidet sich nichts ab. Daraus ergibt sich, daß das antimonigsaure Alkali auf Kosten von Schwefelantimon entsteht, welches die Flüssigkeit neben Schwefelnatrium in Auflösung zurückbehält, indem sich ein Theil des Antimons und des Natriums oxydirt, geben beide ihren Schwefel an einen andern Theil Schwefelantimon ab,

es entsteht Goldschwefel, der im Schwefelnatrium aufgelöst bleibt. Durch die fortgesetzte Einwirkung der Luft wird aber der Goldschwefel, so wie das Schwefelnatrium ebenfalls oxydirt. Eine sehr verdünnte Auflösung des Schlippe- schen Schwefelsalzes setzt an der Luft krystallinische weiße Flocken von doppelt antimonsaurem Natron ab, im concen- trirten Zustande der Luft ausgesetzt, schlägt sich Gold- schwefel in körnigem Pulver nieder und die Flüssigkeit ent- hält unterschwefligsaures Natron.

Kermes aus Hepar antimonii.

In den meisten Pharmacopöen hat man der reichlichen Ausbeute wegen den Methoden, nach welchen der Kermes aus einer Spiesglanzleber bereitet wird, den Vorzug gege- ben, ich habe mich deswegen veranlaßt gesehen, den Ker- mes aus Hepar. ant. mit dem nach der Methode von Clu- zel bereiteten einigen vergleichenden Versuchen zu unter- werfen.

2 Theile Schwefelantimon mit 1 Th. kohlensaurem Na- tron zusammengeschmolzen, lieferten eine braune leberfar- bige Masse mit eingemengten Körnern von Metall. Feinge- pulvert und mit Wasser ausgekocht, setzte sich aus der fil- trirten Flüssigkeit nach dem Erkalten eine reichliche Menge Kermes ab.

Zwei Portionen dieses Kermes, von denen die einen mit Wasser vollständig, die andern nur wenig ausgewaschen war, gaben an verdünnte Weinsäure in der Siedhitze eine bedeutende Menge Antimonoxyd ab, ohne daß seine Farbe durch die Säure merklich verändert wurde, seinem ganzen Verhalten so wie seiner Zusammensetzung nach war dieser Kermes mit dem nach Cluzels Methode bereiteten iden- tisch. Ein Theil der erkalteten Flüssigkeit, woraus sich der Kermes abgesetzt hatte, gab, nachdem sie mit vielem Was- ser verdünnt und mit kohlensaurem Ammoniak kalt ver- mischt worden war, einen feuerfarbenen oxydfreien Nieder- schlag, eine andere Portion derselben Flüssigkeit lieferte

auf den Zusatz von doppeltkohlensaurem Kali einen kermesbraunen aufgequollenen Niederschlag, der sich wie der vorige in Kaliäuge auflöste und frei von Antimonoxyd war. Beide Niederschläge waren in kohlensaurem Natron in der Siedhitze ohne Rückstand löslich, bei dem Erkalten erhielt man daraus einen dem Cluzelschen in seiner Zusammensetzung durchaus gleichen sehr schönen, nach dem Trocknen pulverförmigen Kermes.

In einem andern Versuch wurden gleiche Theile Schwefelantimon und kohlensaures Natron, nachdem sie zusammengeschmolzen waren, auf dieselbe Weise behandelt. Die entstandene Antimonleber war strengflüssiger, enthielt mehr Metall und hinterließ nach dem Auskochen weniger Rückstand als in dem vorhergehenden Versuch. Aus der heißen filtrirten Flüssigkeit schlag sich aber durch Erkalten weniger Kermes nieder, aber die alkalische Lauge aus der er sich abgesetzt hatte, enthielt eine in demselben Verhältniß größere Menge Schwefelantimon aufgelöst, was sich durch kohlensaure Alkalien in der Kalte daraus fällen ließ.

Bei einem Verhältniß von 1 Theil Schwefelantimon auf 2 Th. kohlensaures Natron erhielt man eine hellbraune Hepar, unter welcher sich ein wohlgeflossener Regulus abgeschieden hatte. Die Hepar löste sich bis auf einen geringen Rückstand im Wasser auf; die heiße Auflösung in einem verschlossenen Gefäße erkaltet, blieb anfänglich klar und setzte keinen Kermes ab. Nach einiger Zeit jedoch bildeten sich in der Flüssigkeit weiße krystallinische Flocken von zweifach antimonigsaurem Natron. Die Flüssigkeit von diesem Niederschlage getrennt, gab mit doppelt-kohlensaurem Kali eine große Menge eines kermesbraunen Niederschlags, welcher ganz frei von Antimonoxyd war und sich völlig gleich mit den oft erwähnten durch kalte Fällung mit kohlensauren Alkalien erhaltenen Niederschlägen verhielt.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß mit der Vermehrung des Alkalis bei der Bereitung der Spießglanzleber die Ausbeute an dem eigentlichen officinellen Kermes in

demselben Verhältniß abnimmt, indem sich eine entsprechend größere Menge Schwefelnatrium bildet, wodurch das Schwefelantimon zuletzt in der Auflösung gänzlich zurückbehalten wird.

Um den Oxydgehalt des aus Hepar Antimonii dargestellten Hermes erklärlich zu finden, darf man sich nur an die vollkommene Auflöslichkeit des Schwefelantimonhydrats in Kalilauge erinnern, denn diese Thatsache beweist augenscheinlich, daß es eine Verbindung von Antimonoxyd mit Kali giebt, die in Wasser leicht löslich ist.

Beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Schwefelantimon entsteht auf der einen Seite eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefelantimon, was die Entwicklung der Kohlensäure beweist, und auf der andern eine Verbindung von Natron mit Antimonoxyd. Beide Verbindungen lösen sich in heißem Wasser auf, aber diese Auflösung wird während dem Erkalten so zersetzt, daß eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd in bestimmten Verhältnissen als Hermes niederfällt, während eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium gelöst bleibt. Wenn die Menge des kohlensauren Natrons vermehrt wird, so bedarf die Masse zur Schmelzung einer bei weitem höheren Temperatur und das Antimonoxyd-Natron wird in Metall, was sich abscheidet und in antimonigsaures Natron zerlegt. In demselben Grade nun als die Menge von Antimonoxyd in der Auflösung abnimmt, verringert sich die Menge des niederfallenden Hermes, so daß aus einer Hepar, die durch Zusammenschmelzen von 2 kohlensauren Natron mit 1 Schwefelantimon bereitet ist, kein Hermes mehr erhalten werden kann.

Wenn man ein Gemenge von 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Theilen schwarzem Fluß bei starker Rothglühhitze, bei welcher sie nicht schmilzt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhält, und die schwarze Masse mit Wasser auskocht, so setzt die Auflösung nach dem Erkalten weder Hermes noch antimonigsaures Alkali ab. Die Flüssigkeit ist wasserhell und giebt mit kohlensauren Alkalien dicke kermesbraune und oxydfreie

Niederschläge. Wenn man nach der Angabe von Fabroni ein Gemenge von Schwefelantimon mit 3 Theilen rohem Weinstein nur so lange brennt, bis der Weinstein verkohlt ist, so erhält man nach dem Auskochen dieser Masse allerdings Kermes, allein dieser Kermes enthält, wie der nach der Methode von Cluzel bereitete, Oxyd; es ist bei seiner Darstellung das nämliche vorgegangen wie wenn man Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali kocht.

In einem andern Versuche wurde 1 Th. Schwefelleber, die durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlensaurem Natron bereitet worden war, und welche kein überschüssiges Natron enthielt, mit 2—3 Theilen metallischem Antimon zusammengeschmolzen. Die erhaltene wohlgeflossene leberbraune Masse, lieferte mit Wasser ausgekocht eine klare Auflösung, welche Schwefelantimon in bedeutender Menge enthielt, welche aber beim Erkalten keine Spur Kermes absetzte.

Aus den ebenerwähnten Versuchen; im Zusammenhang mit den vorhergehenden, scheint mit Gewißheit gefolgert werden zu können, daß sich nur dann der officinelle Kermes in Auflösungen bildet und daraus absetzt, wenn in der Auflösung Antimonoxyd vorhanden ist oder wenn es sich auf Kosten von alkalischen Oxyden bilden kann.

Man erhält zwar in manchen Fällen aus oxydfreien Auflösungen Niederschläge, die bei dem ersten Anblick mit der Farbe des officinellen Kermes entfernte Aehnlichkeit haben, bei näherer Betrachtung findet man aber bald, daß beide weder in ihrer Zusammensetzung noch in ihren übrigen Eigenschaften einander ähnlich sind; sie sind eben so sehr von dem eigentlichen Kermes verschieden als wie Anthronoxyd von krystallinischem Algarothpulver oder von der Niederschlägen abweicht, die in manchen neutralen Antimonoxysalzen durch Wasser gebildet werden.

Einer dieser sogenannten oxydfreien Kermesarten wird aus dem Schlippe'schen Schwefelsalz erhalten, wenn eine Auflösung davon mit feingepulvertem Antimon gekocht wird.

Die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Farbe an, und nach dem Filtriren und Erkalten setzt sich daraus ein graubrauner, mischfarbiger Niederschlag ab, der selbst nach längerem Auswaschen das Waschwasser noch gelb färbt. Wird dieser Niederschlag nach dem Auswaschen noch feucht mit verdünnter Weinsäure übergossen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffsäure, und die Weinsäure nimmt Natron auf. Wie die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs schon zeigt, enthält dieser Niederschlag kein Oxyd; von ganz ähnlicher Beschaffenheit ist der sogenannte oxydfreie Hermes, den man erhält, wenn Schwefelkalium (KS) mit feingepulvertem Schwefelantimon gekocht und die Flüssigkeit erkalte oder mit Wasser verdünnt wird, oder wenn man gleiche Theile Schwefelantimon und schwarzen Fluß mit einander schmilzt und diese Masse mit Wasser auskocht, oder wenn schwefelsaures Kali, Kohle und Schwefelantimon bei starker Glühhitze mit einander geschmolzen werden. Die heiße Auflösung der beiden letzteren oxydfreien Spiesglanzebern gesteht meistens beim Erkalten zu einer durchscheinenden braunen Gallerte, und das Gerinnen wird in diesem Fall durch die niederfallende Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium hervorgebracht. Man kann aber leicht und sehr schönen officinellen Hermes aus dieser Gallerte, welche an der Luft sehr schwer trocknet und die den gewöhnlichen Hermes durchaus nicht ersetzen kann, gewinnen, wenn man der ursprünglichen Auflösung, aus welcher sie sich absetzt, kohlenaures Kali oder Natron zusetzt und damit eine halbe Stunde lang kocht. Nach dem Erkalten setzt sich daraus sehr schöner officineller Hermes ab, der zu einem feinen lockeren Pulver wird und sehr leicht trocknet.

Alle diese sogenannten oxydfreien Hermesarten sind mit den Niederschlägen identisch, welche durch Zusatz von kohlenauren Alkalien in alkalischen Auflösungen von Schwefelantimon bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht wer-

den; es sind Verbindungen von Schwefelantimon mit alkalischen Schwefelbasen, die durch bloßes Waschen mit Wasser nicht zersetzt werden. Ausser dem wasserhaltigen Niederschlage, welcher durch Schwefelwasserstoffsäure in Antimonoxysalzen hervorgebracht wird, giebt es also kein Schwefelantimon auf nassem Wege; auf einem andern Wege gebildet enthält es stets entweder Oxyd oder ein Schwefelmetall, was dessen Stelle vertritt. Die letzteren Verbindungen, welche eine alkalische Schwefelbasis enthalten, zeichnen sich dadurch aus, daß sie noch feucht sich in Kalilauge vollkommen lösen und daß die Auflösung mit einer Säure vermischt, neben Schwefelantimon, was sich niederschlägt, noch Schwefelwasserstoffsäure entwickelt, deren Bildung auf der Zersetzung der alkalischen Schwefelbasis beruht. Die oxydhaltigen Verbindungen des Schwefelantimons, nämlich der *eigentliche officinelle Kermes*, lösen sich hingegen feucht nicht vollkommen in Aetzkali auf, sondern sie hinterlassen eine gelbe pulverförmige Verbindung von Kali, Schwefelantimon mit Antimonoxyd, welche in Wasser unauflöslich ist und den reinen Crocus der Alten darstellt.

In der Voraussetzung, daß die Natur und Zusammensetzung des *officinellen Kermes* nach den vorliegenden That-sachen keinem Zweifel mehr unterliege, habe ich noch einige Versuche angestellt, um ein Verfahren zur Darstellung eines in seiner Zusammensetzung stets gleich bleibenden Präparats auszumitteln. Nach der folgenden Methode, welche die Methode von Cluzel an reichlicher Ausbeute bei weitem übertrifft, erhält man einen ausgezeichnet schönen Kermes von sehr lebhafter feuriger Farbe, welcher leicht und zu einem feinen krystallinischen Pulver trocknet.

Vier Theile gepulvertes Schwefelantimon werden mit einem Theil *getrocknetem* kohlensaurem Natron gemengt und bei Rothglühhitze geschmolzen, bis die Masse ruhig wie Wasser fließt; zum Herumrühren bedient man sich eines Pfeifenstiels und vermeidet dabei sorgfältig alle Geräthschaften von Eisen. Die geschmolzene Masse wird auf einen

Ziegelstein ausgegossen, sie zerspringt beim Erkalten und läßt sich mit großer Leichtigkeit zum feinsten Pulver reiben. Ein Theil dieser sehr feingepulverten Masse wird nun mit einer Auflösung von zwei Theilen *krystallisirtem* kohlensaurem Natron in 16 Theilen Wasser eine Stunde lang gekocht, filtrirt und die Flüssigkeit erkalten lassen. Der Kermes, welcher sich niederschlägt, scheidet sich leicht von der Flüssigkeit ab und setzt sich als schweres Pulver nieder, von dem die abgeklärte Lauge abgegossen und aufs neue mit dem Rückstand gekocht wird. Man kann dieses Verfahren so oft wiederholen, bis zuletzt nur gelber oder gelbbrauner Crocus zurückbleibt, und man gewinnt bei jedesmaligem Erkalten eine entsprechende Portion Kermes.

Nach andern Methoden habe ich wohl mehr Kermes in einer einzigen Operation erhalten, er war aber niemals weder an Schönheit noch an Reinheit der Farbe mit diesem Kermes vergleichbar.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß man das Waschen des Kermes mit *heißem* Wasser vermeiden muß, weil dieses den Kermes zerlegt, und da *heißes* Wasser mehr auf das Antimonoxyd als auf das Schwefelantimon wirkt und es auflöst, so erhält man bei sehr anhaltender Behandlung des Kermes mit heißem Wasser unter bedeutendem Verlust, einen weniger oxydhaltigen Kermes. Hr. Professor Geiger und Hr. Hesse haben selbst die Beobachtung gemacht, daß frisch bereiteter Kermes mit vielem Wasser bei *Abschluss der Luft sehr anhaltend* gekocht, sich vollkommen zerlegt in Hydrothionsäure, welche als Gas entweicht, und über Quecksilber wahrgenommen werden kann, und in Antimonoxyd, das im Wasser gelöst bleibt, und daß Kermes mit vielem Wasser übergossen und an der Luft stehen gelassen, bis auf einige weißliche Flocken nach einiger Zeit völlig verschwindet. Aus diesem Grunde ist auch der erste Kermesniederschlag, der sich bildet, wenn die alkalische Auflösung in vielem Wasser filtrirt wird, nicht braun, sondern braungelb oder gelbbraun.