ten, weil er nach der Vorschrift der Preussischen Pharmacopöe gepulverte rohe Austerschalen genommen, und nicht darauf achtete, daß die Kohlensäure ihm das Gelingen seiner Versuche erschwerte und ungünstige Resultate herbeiführte.

Ich habe schon vor 30 Jahren dieses Präparat nach der Vorschrift des Erfinders, des Herrn Geheimen Rath Hoffmann, und auch noch ganz kürzlich einigemal gemacht, aber nie ist mir solches mißlungen, wenn ich mich an die Vorschrift des Erfinders hielt, und frisch im offenen Feuer gebrannte Austerschalen nahm, ich erhielt immer ein ausgezeichnet schönes Präparat von weißgelblicher Farbe.

Nach des Erfinders Vorschrift besteht die zu nehmende Mischung aus frisch gebrannten Austerschalen 16 Theilen, Schwefelspießglanz 3, und Schwefel 4 Theilen.

Warum man in der Preussischen Pharmacopöe die ursprüngliche Formel nicht beibehalten, hat wahrscheinlich einen Grund? da auch der gelehrte Trommsdorff die Vorschrift der Pharmacopöe in sein Handbuch der Pharmacie übertragen hat.

Pharmaceutisch-chemische Bemerkungen;

von

H. Duflös.

Bald nachdem ich die im 29sten Bande dieses Archivs enthaltenen Bemerkungen über einige Vorschriften der neuen Preussischen Pharmacopöe zum Drucke eingesendet hatte, erschien eine neue (5te) Ausgabe derselben, worin außer manchen wesentlichen Verbesserungen, welche mehrere meiner früheren Bemerkungen entbehrlich machen, auch einige

neue Vorschriften zur Darstellung mehrerer officinellen chemischen Präparate enthalten sind. Unter diesen letztern haben sich jedoch wiederum einige Mißgriffe eingeschlichen, welche den angehenden Praktiker leicht irreführen können, und mich daher noch zu folgenden nachträglichen Bemerkungen veranlassen.

Acidum muriaticum.

Für diejenigen, welche mit passenden Geräthschaften versehen sind, ist in dieser 5ten Ausgabe ein zweites Verfahren zur leichtern und sicherern Darstellung dieser Säure angegeben, welches wörtlich folgendermaßen lautet:

Rp. Natri muriatici antea candefacti libras duas. Immitte in retortam vitream tubulatam, cui vas excipiens tubo elongato instructum rite junctum est. Tubus hicce demittitur in lagenam aqua destillata ad duas de tribus partes repletam. Tum retoritae sensim instilla.

Acidi sulphurici crudi libram unam

et fiat destillatio in balneo arenae calore sensim aucto, donec fundus retortae candeat. Gas transiens in aqua destillata excipiat, lagena aqua frigida cincta, glacie, si fieri potest immixta. Quando aqua ulterius gas acidum absorbere recusat, removeatur et altera in ejus locum substituat. Si vero, destillatione peracta, aqua gase acido nondum sit saturata, operatio iteranda.

So vorthailhaft einerseits die Darstellung der flüssigen Salzsäure durch Auflösung des Gases in Wasser bis zur vollkommenen Sättigung jedem Sachkundigen erscheinen muß, so wird er doch anderseits keinem Praktiker entgehen, wie wenig diese Methode bei Befolgung der hier gegebenen Verhältnisse zur Vereitung eines reinen Präparats geeignet ist. Geiger hat in dieser Angelegenheit mehrere

Versuche angestellt, welche wohl einige Beachtung verdient hätten *).

Ich habe diese Versuche wiederholt und gefunden:

1) daß behufs der Entwicklung der gasförmigen Salzsäure, es keinesweges erforderlich sey, die Substanzen in möglichstem wasserfreiem Zustande anzuwenden, sondern vielmehr zweckmäßig die Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ Wasser zu verdünnen, widrigenfalls das Produkt leicht Schwefelige Säure haltig werden kann; es ist demnach überflüssig, das Kochsalz vor der Anwendung zu glühen, und vollkommen hinlänglich, wenn dasselbe nur lufttrocken ist.

2) Daß, um die Destillation aus dem Sandbade bequem bewerkstelligen zu können, die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure wenigstens der des Kochsalzes gleich seyn, und vorher mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt werden muß.

3) Daß wenigstens 2 mit einander verbundene und mit Wasser gefüllte Flaschen zum Auffangen des Gases angewendet werden müssen: die erstere, worin nur ein geringer Theil Wasser enthalten seyn darf, dient zur Reinigung des Gases von fremdartigen Beimischungen, als schwefeligsaurem Gas, Chlorgas oder auch Chloreisen.

Liquor Ammonii causticus.

Für denselben Fall, wie die vorhergehende Vorschrift, ist auch ein Verfahren zur Darstellung des kauftischen flüssigen Ammoniak's auf trockenem Wege angegeben, und hierzu eine Mischung aus 2 Theilen salzsaurem Ammoniak und 3 Theilen ungelöschten Kalk, beide zum feinsten Pulver zerrieben, vorgeschrieben. Die Destillation soll aus einer gläsernen Retorte bei nach und nach vermehrtem Feuer vorgenommen werden, und das Gas auf dieselbe Weise, wie

*) Trommsdorff's neues Journal 3. 1. 462. u. 4. 2. 462.

bei der Salzsäure aufgefangen werden. Dieses Verfahren steht gewiß demjenigen, welches ich in den frühern Bemerkungen beschrieben habe, bei weitem nach, indem, wie bekannt, die Zersetzung des Salmiaks mittelst ungelöschten Kalks nur sehr schwierig und unvollständig geschieht, vorzüglich bei Anwendung gläserner Retorten, welche selten mehr als eine solche Operation aushalten werden. Außerdem wird das Präparat auch immer einen brenzlichen Nebengeruch besitzen, wegen der, zur Entwicklung des Gases nothwendigen großen Erhitzung.

Sulphur stibiatum aurantiacum.

Die Angabe zur Darstellung des Goldschwefels ist in sofern abgeändert, daß dasselbe durch Zersetzung des krystallisirten Doppelsulphurids von Natrium und Antimon mittelst einer Säure, wie bereits Schlippe, der Entdecker dieser Verbindung, vorgeschlagen hatte, bereitet werden soll. Diese Methode, welche allerdings ganz geeignet ist, stets ein gleiches Präparat zu liefern, verdient in der That die vorzüglichste Beachtung, jedoch ist das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren zur Darstellung des Doppelsulphurids durchaus nicht zu empfehlen. Diese Vorschrift lautet also:

Rp. Natri carbonici depurati sicci Uncias sex
Sulphuris depurati Uncias tres ei dimidiam
Stibii sulphurati nigri subtilissime triti uncias sex.
Carbonis praeparati drachmas sex.

Omnia bene mixta liquefiant in crucibulo tecto, igne moderato. Massam liquefactam solve in Aquae destillatae quantitate sufficiente et liquorem filtratum ad crystallisationem repone.

Die Erfahrung hat mir bestätigt, was schon a priori geschlossen werden konnte, nämlich, daß, bei Zugrundelegung

dieser Gewichtsverhältnisse der anzuwendenden Materialien nur wenig von dem Doppelsulphuride erhalten, dagegen ein großer Theil des Schwefelantimons metallisch wieder hergestellt werden müsse. Das Nähere hierüber wird sich aus folgender Abhandlung sattsam ergeben.

Durch eine Reihe von Versuchen habe ich mich überzeugt, daß der nach den gewöhnlichen Vorschriften bereitete Goldschwefel bald mehr bald weniger freien Schwefel enthielte. Ich enthalte mich jedoch der nähern Anführung dieser Versuche, weil obige Vorschrift in der That alle diese Uebelstände aufhebt. Bei Befolgung der von mir im B. 29. S. 59 dieser Zeitschrift mitgetheilten Verfahrensart zur Darstellung des Goldschwefels, erhält man ebenfalls ein dem vorhergehenden gleiches Präparat, wenn auf 55 Theile Schwefelkalium 40 Schwefel statt 32 angewendet werden, und die Kochung der Lauge mit dem feingeschlemmten Metall bis zur vollständigen Lösung desselben fortgesetzt wird.

Noch erlaube ich mir zu bemerken, daß das beigelegte Synonym Subbisulphuretum Stibii keine der 3 Schwefelungsstufen des Antimons richtig bezeichnet, am allerwenigsten den Goldschwefel, für welchen, als die bis jetzt bekannte höchste Schwefelungsstufe des Antimons ($= \text{Sb S}^{2\frac{1}{2}}$ oder nach Berzelius $\text{Sb} + \text{S}^5$) Persulphuretum Stibii, wohl das richtigste Synonym seyn dürfte.

Antimonschwefeliges Schwefelnatrium.

Ich rechne hier dieses Sulfuridsalz in sofern zu den officinellen Antimonverbindungen, als es nach der neuesten Ausgabe der Preuß. Pharmacopoe, behufs der Darstellung des Goldschwefels in den pharmaceutischen Laboratorien bereitet und angewendet werden soll. Eine genaue Kenntniss dieses Salzes, seine Eigenschaften, Darstellung, so wie

der verschiedenen Umstände, welche seine Bildung begleiten, muß für den Pharmaceuten vorzüglich darum von Wichtigkeit seyn, weil es ein treffliches Mittel abgiebt, mehrere der vorzüglichsten als Heilmittel angewendeten Antimon-Präparate leicht und stets von gleicher Beschaffenheit darzustellen. Außerdem verdient es gewiß auch von Seiten der Aerzte rücksichtlich seiner eignen Anwendbarkeit als inneres und äußeres Heilmittel berücksichtigt zu werden, indem es wegen seiner jederzeitigen gleichen Beschaffenheit und leichten Auflöslichkeit in Wasser große Sicherheit und Bequemlichkeit in der Anwendung gewähren kann.

Das antimonischwefelige Schwefelnatrium ist zuerst 1822 von Schlippe entdeckt und beschrieben, dann von Pagenstecher näher untersucht worden *). Schlippe lehrte es bereiten durch Schmelzen eines Gemenges aus 8 Theilen wasserfreien Glaubersalzes, 4 Theilen natürlichen Schwefelantimon und 2 Theilen Kohle; Auskochen der erhaltenen Masse mit Wasser, wobei er noch 1 Theil Schwefel zuzusetzen vorschrieb, dann Filtriren und Abdampfen der erhaltenen Auflösung bis zum Krystallisations-Punkte. Pagenstecher befolgte dasselbe Verfahren, mit der Ausnahme, daß er keinen Schwefel weiter zusetzte.

Als ich 1826 im Berliner Jahrbuch für die Pharmacie die Anwendung dieses Salzes zur Bereitung der Spiesglasseife vorschlug, gab ich an, es durch Auflösen von feingepulvertem Schwefelantimon in einer kochenden Lösung des Schwefelnatriums (welches durch starkes Glühen von wasserfreiem Glaubersalz mit $\frac{1}{2}$ Kohle leicht dargestellt werden kann) und Abdampfen der filtrirten Auflösung zu bereiten. Neuerdings haben die Verfasser der neuesten Preuß. Phar-

*) Schweigger's Journ. der Chim. und Phys. N. R. III. 320.
Buchner's Repertor. XIV. 212.

makopde die im Vorhergehenden bereits erwähnte Vorschrift zu dessen Bereitung gegeben.

Bevor ich jedoch meine Erfahrungen über diese verschiedenen Bereitungsweisen anführe, will ich einiges über seine Zusammensetzung vorausschicken. Nach Sch lippe sind in 100 Theilen enthalten:

19,060 Natrium,
50,800 Schwefelantimon,
9,846 Schwefel,
20,000 Wasser
<hr/> 99,706.

In Folge meiner frühern Untersuchung *) hatte ich erhalten:

Drittheil: Schwefelantimon	54,45
(Sb S ² $\frac{1}{2}$)	
Schwefel: Natrium . . .	23,63
Krystallisations: Wasser . .	21,92
	<hr/> 100,00.

Behufs gegenwärtiger Arbeit habe ich die quantitative Untersuchung dieses Salzes mit großer Sorgfalt folgendermaßen wiederholt.

1) 100 Gr. des lufttrocknen Salzes wurden feingerieben, mit Schwefelsäure unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht und darunter 4 Tage lang gelassen. Nach dieser Zeit wurde es herausgenommen und schnell gewogen, es hatte 20,50 Gr. an Gewicht verloren, besaß eine röthliche Farbe und löste sich noch vollkommen in Wasser auf. Die Auflösung wurde in einem schicklichen pneumatischen Apparate mittelst verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und das sich

*) Es herrschten a. a. O. in der Zahlenangabe einige Druckfehler, indem statt der obigen Zahlen 44,45 und 33,63 gedruckt worden sind. D.

entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupfer geleitet. Das entstandene Schwefelkupfer betrug nach vollständigem Austrocknen 45 Gran = 9 Schwefel. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde filtrirt, der Niederschlag sorgfältig ausgewaschen, sämtliche Flüssigkeiten abgedampft, und der Rückstand zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure geglüht; die Menge des erhaltenen wasserfreien Glaubersalzes betrug 39,5 Gran = 12,76 Natrium. Der ausgewaschene und im luftverdünnten Raume wohl ausgetrocknete Goldschwefel wog 60,75 Gran, in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, sublimirte sich Schwefel und eine geringe Menge Wasser ohne alle Spur von Schwefelwasserstoffgas oder schwefeligsaurem Gase; der Rückstand betrug 45,50 Gran und verhielt sich ganz wie anderthalb Schwefelantimon. In der Absicht, die Zusammensetzung des erhaltenen Goldschwefels noch genauer zu erforschen, wurden abermals 100 Gran des Salzes in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Der unaufgelöst gebliebene Theil bestand nach sorgfältigem Auswaschen und Austrocknen 11,25 Gran, woraus hervorgeht, daß der untersuchte Goldschwefel ein reines Sb S_2 war, und daß der im Vorhergehenden erhaltene Ueberschuß von noch beigemischtem Hydratwasser herrührte.

Die Resultate der Analyse waren demnach:

Wasserfreier Goldschwefel	. 56,75
Einfach Schwefelnatrium	. 21,76
Wasser	20,50
	<hr/>
	99,01

welche Verhältnisse der nachfolgenden stöchiometrischen Formel sehr nahe kommen.

1. M. G. drittelhalb Schwefelantimon	104,5	=	58,12
1. M. G. einfach Schwefelnatrium	39,5	=	21,85
4. M. G. Wasser	36,0	=	20,03
<hr/> (Sb S ^{2½}) + (Na S) + 4 Aq.		179,8	100,00

Versuch I.

Ein Gemenge aus 4 Theilen feingepulverten Schwefelantimon's, 8 Theilen wasserfreien Glaubersalzes und 2 Theilen Kohlen, wurde in einem bedeckten hessischen Tiegel geschmolzen und so lange im Fluß erhalten, bis kein Aufschäumen mehr statt fand, worauf der Inhalt auf eine eiserne Platte ausgegossen wurde. Die erkaltete Masse, welche gegen 8 Theile betrug, wurde fein zerrieben und mit destillirtem Wasser ausgekocht. Die filtrirte Auflösung besaß eine schwach grünlich gelbe Farbe, und lieferte durch Abdampfen und Krystallisiren gegen 9 Theile des Doppelsulfurids. Die Mutterlauge mit starkem Weingeist vermischt, setzte noch eine geringe Menge des Salzes in kleinen Krystallen ab; die geistige Auflösung reagirte sehr alkalisch und lieferte zur Trockne abgedampft eine gegen 3 Unzen betragende, zerfließende Salzmasse, welche größtentheils aus kaustischem Natrum bestand.

In diesem Versuche ist demnach nur Ein Theil des angewendeten schwefelsauren Natrums vollständig zu Schwefelnatrium, und von dem andern Theile nur die Säure reducirt worden, deren Schwefel das Sb S^{2½} in Sb S^{2¼} verwandelnd, die Bildung der beabsichtigten Verbindung bewirkt. Der Zusatz von 1 Theil Schwefel zur Auflösung nach Schlippe's Angabe verwandelt daher nur das caustische Natrum derselben in flüssige Natrumschwefelleber, ohne die Menge des Produkts vermehren zu können.

Versuch II.

Ein Gemenge von 4 Schwefelantimon, gleichviel waf-

serfreiem Glaubersalz und 1 Theil Kohle wurden auf dieselbe Art wie im Vorhergehenden behandelt. Die erhaltene Masse betrug gegen 6 Unzen, wovon $1\frac{1}{2}$ Unzen reducirtes Metall war; letzteres wurde so viel wie möglich geschieden, die übrige Masse zerstoßen und mit Wasser ausgekocht. Die filtrirte Auflösung lieferte beim Abdampfen gegen 4 Unzen Salz, welches mit ausgeschiedenem Kermes verunreinigt war. Die Mutterlauge wurde mit Weingeist behandelt; die geistige Auflösung hinterließ beim Abdampfen eine aus kauftischem Natron und Schwefelnatrium bestehende Salzmasse.

In diesem Versuche war daher $\text{Sb S}^{2\frac{1}{2}}$ auf Kosten eines Theils des angewendeten $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$ gebildet worden, dessen Metall hierdurch ausgeschieden worden war; gleich wie die antimonigsauren Salze in der Glühhitze ebenfalls zu Metall und antimonisauren Salze zerfallen.

Versuch III.

Der vorhergehende Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, daß zu dem Gemenge noch 1 Theil Schwefel zugesetzt wurde, sonst im übrigen gleich verfahren. Die Resultate waren wenig abweichend, indem, bevor die Mischung zum Schmelzen kam, der größte Theil des Schwefels bereits verflüchtigt war.

Versuch IV.

6 Theile Schwefelantimon, eben so viel wasserfreies kohlensaures Natrum, $3\frac{1}{2}$ Th. Schwefel und $\frac{3}{4}$ Kohle wurden nach Angabe der Pharmakopöe behandelt. Die Mischung erforderte ein starkes Feuer, bevor sie in Fluß kam, und der größte Theil des Schwefels verflüchtigte sich schon vor diesem Zeitpunkt. Ich erhielt als Produkt gegen 2 Un-

zen reducirtes Metall und eine an 8 Unzen betragende rothbraune Masse, welche mit Wasser behandelt einen reichlichen voluminösen unauflöselichen Rückstand hinterließ. Die erhaltene Lauge war sehr alchylisch und gab beim Abdampfen kaum $1\frac{1}{2}$ Unzen krystallisirtes Schwefelsalz. Diese negativen Resultate waren mir nicht auffallend, indem ich sie in der That kaum anders erwarten konnte, denn aus der bekannten Zusammensetzung des Doppelsulfurids folgt: daß bei Anwendung von kohlensaurem Natrum, auf 6 Unzen Schwefelantimon $3\frac{3}{4}$ Unzen desselben, $2\frac{1}{4}$ Unze Schwefel und $\frac{1}{2}$ Unze Kohle zur vollständigen Verwandlung der Masse in Doppelsulfurid erforderlich sind, im vorausgesetzten Falle, nämlich daß keiner dieser Stoffe sich durch frühzeitige Verflüchtigung der Einwirkung entzieht. Im gegenwärtigen Falle findet dieses letztere aber wirklich statt, denn bevor die etwas schwerer schmelzbare Mischung zum Fluß kommt, ist der größte Theil des Schwefels bereits verflüchtigt, und durch die während des Flusses stattfindende Einwirkung des Natrums auf das Schwefelantimon wird ein großer Theil desselben reducirt, zumalen ersteres nach obiger Vorschrift noch in großem Ueberschuß angewendet wird. Der erwähnte voluminöse unauflöseliche Rückstand bestand größtentheils aus Antimonisulfuret (Crocus) und Kohle; wenn das Schmelzen so lange unterhalten wird als noch Aufschäumen erfolgt, so wird der Crocus in viel geringerer Menge erhalten, aber dagegen desto mehr reducirtes Metall. Wird die gepulverte Masse längere Zeit mit einer größern Quantität Wasser gekocht, dann filtrirt, so liefert sie während des Erhaltens viel oxydhaltigen Kermes.

Versuch V.

Ein inniges Gemenge aus 8 Theilen wasserfreien Glaubersalzes und $2\frac{1}{2}$ Theil Kohle wurde 2 Stunden lang

einem starken Glühfeuer ausgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die zusammengefeinterte Masse herausgenommen, sie war von röthlichgelber Farbe und betrug an Gewicht etwas über 5 Unzen. Die Reduktion war dennoch nicht vollständig erfolgt, in welchem Falle der Rückstand nicht mehr wie die Hälfte des angewendeten wasserfreien schwefelsauren Natriums betragen darf. Nach Gay-Lussac's Versuchen erfolgt überhaupt die vollständige Reduktion nur sehr schwer, und es bleibt selbst bei heftiger Glühhitze $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ des Natriums unreducirt, so daß das reducirte Natrium mit etwas mehr als gleichen M. G. Schwefel verbunden bleibt. Die gepulverte Masse löste sich schnell und mit bedeutender Wärme-Entwicklung in Wasser auf. Die Auflösung wurde mit 1 Theil Schwefel gekocht, sodann noch 6 Theile Schwefelantimon zugefetzt; das Kochen wurde noch eine halbe Stunde fortgesetzt und hierauf das Ganze auf ein Filter gegossen. Die Flüssigkeit lieferte durch Abdampfen über 12 (Unzen) Theile des Doppelsulfurides in schönen Krystallen; die Mutterlauge enthielt unterschweflichtsaures Natrium.

Aus diesen sämmtlichen Versuchen geht nun hervor, daß die in Versuch I und V beschriebenen Verfahrensarten zur Darstellung der fraglichen Verbindung sich am vorteilhaftesten bewähren, letztere jedoch noch vorgezogen werden dürfte, indem einerseits, da das Gemenge aus Glaubersalz und Kohle nicht zum Fluß kommt, kein Mißglücken der Arbeit durch etwaniges Reißen der Ziegel herbeigeführt werden kann, anderseits erfordert das erstere Verfahren mehr Vorsicht in der Behandlung des Feuers, indem durch ein zu lange anhaltendes und heftiges Glühen die Resultate der Operation ziemlich verschieden von den angeführten ausfallen können, wie ich mich selbst zu überzeugen Gelegenheit gehabt habe. Es wird nämlich in diesem Falle eine Legierung von Antimon und Natrium gebildet, welche beim

Auflösen der Masse in Wasser zur Entstehung von Crocus (Oxysulfuret) Anlaß giebt; die Auflösung setzt alsdann Kermes ab und liefert bei weitem weniger Doppelsulfurid.

Noch habe ich einige Versuche über das Verhalten des antimonischwefeligen Schwefelnatriums gegen mehrere andere Antimonpräparate angestellt, deren Resultate, wie ich glaube, der Mittheilung nicht unwerth seyn dürften.

Versuch I.

1. M. G. (= 179,8) des Doppelsulfurids wurden in einem passenden, gläsernen Gefäße in der dreifachen Menge Wasser aufgelöst, hierauf noch 1. M. G. (= 16) Schwefel zugesetzt, und das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Die gelbgefärbte Auflösung wurde filtrirt und vor dem Zutritt der Luft wohl verwahrt zum Erkalten hingestellt. Nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit wieder entfärbt und den aufgelösten Schwefel fallen lassen; beim Abdampfen krystallisirte das Doppelsulfurid unverändert heraus.

Versuch II.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschiede, daß statt des Schwefels 1. M. G. (= 64,5) fein geschlemmtes Antimonmetall genommen wurde. Die Auflösung wurde in ein Gefäß, welches die 10fache Menge ausgekochtes destillirtes Wasser enthielt, filtrirt; die Flüssigkeit färbte sich bald dunkelbraunroth; sie wurde vor dem Zutritt der Luft wohl verwahrt hingestellt. Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit ziemlich entfärbt, am Boden des Gefäßes hatte sich ein braunrother Niederschlag abgesetzt. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet; ein Theil davon mit Weinsäurelösung digerirt, trat derselben keine Spur Antimonoxyd ab;

ein anderer Theil mit Salzsäure übergossen, wurde unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas vollkommen aufgelöst, es war demnach reines $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$. Die Flüssigkeit, woraus sich der eben erwähnte Kermes abgesetzt hatte, ließ mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt, noch etwas davon fallen. Sie wurde von neuem filtrirt und hierauf sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise zugefügt, es entstand anfänglich kein Niederschlag, die Entwicklung von Schwefelwasserstoff war aber unverkennbar; bei weiterm Zusatz von Säure wurde der schönste Goldschwefel ausgeschieden. Es folgte aus diesem Versuche, daß das Antimonmetall das antimonschwefelige Schwefelnatrium durch Entnehmen von Schwefel zu zersetzen vermag, wodurch es zugleich mit einem Theil des drittheil Schwefelantimon in $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$ verwandelt wird, welches beim Erkalten der Auflösung sich ausscheidet und freies Schwefelnatrium zurückläßt. Die Zersetzung geschieht jedoch nicht vollständig, auch bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Metall.

Versuch III.

1. M. G. (= 88,5) feingeschlemmtes natürliches Schwefelspiesglanz wurde mit der wäßrigen Auflösung eines M. G. antimonschwefeligen Schwefelnatriums gekocht, und die Flüssigkeit in ein Gefäß mit destillirtem Wasser filtrirt. Es sonderte sich alsbald Kermes ab, welcher auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und auf die bereits erwähnte Weise geprüft, sich ebenfalls als reines $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$ verhielt. Die Flüssigkeit mit Kochsalzlösung vermischt, lieferte noch etwas davon, sie wurde von neuem filtrirt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch augenblicklich Abscheidung von Goldschwefel erfolgte. Sämmtlicher ausgeschiedener Goldschwefel wurde auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, er betrug an Ge

wicht 106,75 Gr. Es folgt hieraus, daß das erste Schwefelantimon ohne alle Zersetzung vom antimonischwefeligen Schwefelnatrium aufgelöst wird, und daß es sich beim Erkalten der Auflösung zum größten Theil wieder ausscheidet.

Versuch IV.

Eine gleiche Menge von der Doppelsulfuridlösung wurde mit 1. M. G. (= 76,5) Antimonoxyd gekocht; die Auflösung, in ein Gefäß mit destillirtem Wasser filtrirt, ließ alsbald einen röthlichgrauen Niederschlag fallen, welcher gesammelt und getrocknet wurde. Da das äußere Ansehen dieses Kermes auf einen nicht unbedeutenden Oxydgehalt schließen ließ, so unterwarf ich 50 Gran desselben einer genauen Untersuchung. Sie wurden vorher im luftverdünnten Raume mit Anwendung von Schwefelsäure vollkommen ausgetrocknet, darauf in einem gut verschlossenen Glase mit Weinsäurelösung bei gelinder Temperatur einige Stunden hindurch digerirt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gemenge mit Wasser verdünnt auf ein Filter gegossen, der ungelöste Rückstand sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Er betrug 34,75 Gr., und hatte demnach 15,25 Gr. an Gewicht verloren, welche nichts anders als Antimonoxyd gewesen seyn konnten. Dasselbe Verhältniß zeigte auch derjenige Niederschlag, welcher bei Anwendung eines großen Ueberschusses des Doppelsulfurids erhalten wurde; dagegen fand ich, daß bei Anwendung von überschüssigem Oxyd, zugleich mit dem Kermes ein krySTALLINISCHES Pulver während des Erkaltes der Flüssigkeit sich absetzte, welches höchst wahrscheinlich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Natrium war, denn als ich diesen Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure behandelte, erhielt ich nicht allein bedeutend mehr Antimonoxyd, sondern auch beim Abdampfen der Auflösung, woraus theils durch Wasser, theils durch

Schwefelwasserstoff das Antimon entfernt worden war, etc. was Rochsalz.

Aus diesem Versuche glaube ich mit Sicherheit den Schluß ziehen zu können, daß in allen Fällen, wo $\text{Sb S}^{\frac{1}{2}}$ in aufgelöster Form mit Antimonoxyd in Berührung kommt, eine Doppelverbindung von Antimonsulfurid mit Antimonoxyd entsteht, und zwar nach den obigen Resultaten oder Verhältnissen von nahe 2 M. G. anderthalb Schwefelantimon und 1 M. G. Antimonoxyd. Unstreitig ist es auch die Entstehung dieser Verbindung, wodurch der stete Oxydgehalt des auf trockenem Wege oder mittelst Nessler'schen Kermes bedingt wird, denn in diesen Fällen wird immer Antimonoxyd erzeugt.

Sulphur stibiatum rubeum

s. Kermes mineralis.

Obgleich in neuerer Zeit von Seiten sehr berühmter Chemiker mannigfaltige und treffliche Untersuchungen über den Kermes, vorzüglich behufs der Erforschung seiner chemischen Constitution angestellt worden sind, so scheint doch diese Angelegenheit noch keinesweges geschlossen zu seyn, und ganz kürzlich hat sich noch Herr Geh. Rath Link über dieses Präparat folgendermaßen geäußert *): Wir hätten gern statt des mineralischen Kermes, der, so wie er gewöhnlich bereitet wird, zu den höchst unsichern, man möchte sagen, unchemischen Präparaten gehört, ein anderes Präparat eingeführt, aber die medicinischen Versuche damit sind höchst unbefriedigend ausgefallen.

Im Nachfolgenden werde ich mich bemühen, durch eine allgemeine Darstellung der verschiedenen Methoden, deren

*) Dr. H. S. Link über die neue Preussische Pharmacopöe, eine Antikritik u. s. w. S. 15.

man sich zur Darstellung des Kermes, von seiner Entdeckung an bis jetzt, bedient hat, zu untersuchen: 1) in wie fern diese Bemerkungen gegründet sind oder nicht; 2) welche Abweichung in der chemischen Constitution des Kermes durch diese verschiedenen Bereitungsarten hervorgebracht worden sind und 3) ob es nicht möglich seyn könnte, mittelst eines bestimmten Verfahrens das eigenthümliche ursprüngliche Heilmittel stets in gleicher Beschaffenheit zu erhalten, und somit den eben angeführten Rügen des Geh. Rath Linr abzuhelpfen.

I.

Bereitung auf nassem Wege.

a) Mittelst milder Alkalien.

Die ursprüngliche Bereitungsart des Kermes bestand, wie bekannt, darin, daß man feingepulvertes natürliches Schwefelantimon eine Zeitlang mit einer verdünnten wässrigen Lösung des kohlensauren Kali's kochen ließ, hierauf die Flüssigkeit noch kochend heiß filtrirte und erkalten ließ. Während des Erkalteus setzte sich der Kermes als ein lockeres Präcipitat von dunkelroth brauner Farbe ab, welches alsdann auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wurde.

Mehrere Chemiker älterer und neuerer Zeit, als Macquer *), Demachy **), Hermbsstädt ***), Gluzel ****), Wagenstecher, Bucholz d. J. u. m. a. haben es sich vorzüglich angelegen seyn lassen, die Befolgung

*) Dessen chemisches Wörterbuch, übers. von Leonhardt I. T. III. Art. Kermes.

**) Der Laborant im Großen u. s. w., übers. von Hahnemann. Leipz. 1784. II. 228.

***) Experimentalpharmac. II. 1793. S. 326. §. 672.

****) Trommsdorff's Journ. XVII. I. 203.

dieses etwas mühsamen und verhältnißmäßig nur wenig Ausbeute gewährenden Verfahrens zu empfehlen, weil das dadurch erhaltene Präparat doch vor jedem andern, welches auf irgend eine andere Weise erhalten worden war, rücksichtlich der bessern Beschaffenheit und heilsamern Wirkung den Vorzug verdiene. Mehrere ältere und neuere Pharmacopöen haben auch diese Methode gesetzlich aufgenommen, unter andern die Schwedische vom Jahre 1779, die Würtembergische vom Jahre 1771, die Oesterreichische, Französische und Spanische. Uuzel empfiehlt statt des kohlensauren Kali's, die Anwendung von kohlensaurem Natrium, und hierin sind ihn auch einige Dispensatorien gefolgt; übrigens möchte wohl auch letzteres Alkali in den Fällen, wo man nicht in Besitz eines hinlänglich reinen kohlensauren Kalis ist, vorzuziehen seyn.

In letzterer Zeit haben Pagenstecher*), Berzelius**) und Rose***) den nach der eben erwähnten Methode bereiteten Kermes rücksichtlich seiner chemischen Zusammensetzung untersucht. Ersterer fand den nach Vorschrift der Würtembergischen Pharmacopoe erhaltenen Kermes zusammengesetzt aus 86,2, anderthalb Schwefelantimon und 13,8 Antimonoryd. H. Rose fand in 100 Theilen Kermes, welcher durch Kochen von Schwefelantimon mit einer wäßrigen Lösung des kohlensauren Kalis bereitet und bei mäßiger Hitze getrocknet war, bis er kein hygroskopisches Wasser mehr enthielt, 77,52 Antimon und 27,68 Schwefel; er hält demnach dafür, daß der Kermes bloß fein zertheiltes $\text{Sb S}_{1\frac{1}{2}}$ ist. Berzelius fand, daß beim Auflösen von Schwefelantimon in einer siedenden Lösung von basischen

*) Buchner's Repertor. XIV. 201.

**) Schweigger und Meinecke's Journ. XXXIV. 74.

***) Poggendorf's Annalen III. 443.

kohlensauren Kali weder Kohlensäure entwickelt, noch Schwefelsäure oder Antimonoxyd gebildet wurde, und betrachtete daher diese Operation als eine einfache Auflösung von Schwefelantimon in milder Kalilauge, woraus es beim Erkalten, ohne chemische Veränderung erlitten zu haben, zum größten Theile sich wieder abscheide.

Dagegen erwähnen Bucholz d. J. *) und mehrere ältere Chemiker, daß die Lauge, deren sie sich zum Auskochen des Schwefelspießglanz bedient hatten, nach Abscheidung des Kermes sowohl schwefelleberartige Beschaffenheit besaßen, als auch Antimonoxyd aufgelöst enthalten habe. In der Absicht, Aufklärung über diese abweichenden Erscheinungen zu erhalten, habe ich mehrere Versuche angestellt, wovon ich jedoch nur diejenigen anführen will, welche besonders aufklärende Resultate ergeben.

Versuch I.

200 Gran vollkommen reines aus dem Bicarbonat dargestelltes einfaches kohlensaures Kali, wurde in der 8fachen Menge Wasser aufgelöst und in einer gläsernen Phiole mit 100 Gr. geschlemmten Schwefelantimon eine halbe Stunde lang gekocht, und die sich entwickelnden Dämpfe in eine verdünnte Auflösung von salzsaurem Baryt in verdünntem kaustischem Ammoniak geleitet; es zeigte sich keine Spur von entwickelter Kohlensäure. Die Auflösung wurde noch heiß in ein Glas mit kaltem destillirten Wasser filtrirt; der entstandene Niederschlag wurde gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, er wog 19 Gran. Weinsäurelösung nahm nichts davon auf, dagegen wurde er von Salzsäure und flüssigem Schwefelkalium vollständig aufgelöst. Die eine Hälfte der alkalischen Flüssigkeit, woraus sich der

*) Berliner Jahrbuch. 29. Jahrg. 2. Abth.

Kermes abgeseiht hatte, gab mit Kochsalzlösung vermischt noch 2,75 Gran desselben. Sie wurde nun mit Salzsäure übersättigt und mit salzsaurem Baryt und Schwefelwasserstoffgas geprüft, es folgte jedoch keine Reaction. Die andere Hälfte wurde, bis zur gelinden Trockenheit eingedampft, von neuem aufgelöst und mit gesättigter Kochsalzlösung vermischt, der hierdurch bewirkte Niederschlag betrug kaum ein Gran. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte während der Uebersättigung mit Salzsäure keine Spur von Schwefelwasserstoffgas, wohl aber mit Baryt und Schwefelwasserstoff geprüft, einen geringen Gehalt an Schwefelsäure und Antimonoxyd. Um zu erforschen, welchen Antheil die Luft an diesen letztern Resultaten gehabt haben konnte, wiederholte ich den Versuch folgendermaßen:

Versuch II.

Eine Auflösung von 200 Gran kohlensaurem Kali wurde mit 100 Gr. Schwefelantimon gekocht, die Flüssigkeit schnell filtrirt und in einem wohl verschlossenen Gefäße zum Erkalten hingestellt. Nach Ablagerung des Kermes wurde die klare Flüssigkeit in einer gläsernen Phiole vor dem Zutritt der Luft möglichst geschützt, eine halbe Stunde lang kochend erhalten, dann zum Erkalten hingestellt. Gesättigte Kochsalzauflösung schied aus der etwas gelb gefärbten Flüssigkeit nichts ab, als sie jedoch darauf mit verdünnter Salzsäure gesättigt wurde, sondernten sich sogleich Flocken ab, deren anfänglich hellgelblich rothe Farbe bald in die braunrothe überging, ohne daß der Geruch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas bemerken ließ; der Niederschlag betrug 6,50 Gran und verhielt sich wie reines Underthals Schwefelantimon. Die rückständige Flüssigkeit enthielt kein Antimonoxyd aufgelöst, so wie auch keine Spur von Schwefelsäure. In diesem Versuche hatte ohnstreitig eine Zersetzung des

aufgelöst gebliebenen Schwefelantimon statt gefunden, so daß Antimonoxyd-Kali und anderthalb antimonischweifiges Schwefelkalium entstanden war, ob auf Kosten des Wassers oder eines Theils Kali ist wohl unmöglich zu entscheiden. Von dem Daseyn des Antimonoxyds in der alkalischen Flüssigkeit überzeugte ich mich in einem andern Versuche dadurch, daß ich die Flüssigkeit nach Berzelius Angabe mit salpetersaurem Kupfer, das mit Ammoniak übersättigt war, füllte und alsdann Salpetersäure bis zum geringen Ueberschuß zusetzte, worauf nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag sich absonderte, welcher, wie die weitere Untersuchung ergab, Antimonoxyd war. Während der im Vorhergehenden erwähnten Sättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure hatten sich das Oxyd und der Schwefelwasserstoff wechselseitig zersetzt und konnten daher nicht wahrgenommen werden.

Versuch III.

Der vorhergehende Versuch wurde auf die Weise wiederholt, daß ich die alkalische Flüssigkeit, welche noch etwas Schwefelantimon aufgelöst enthielt, in einem Gefäße mit weiter Mündung kochen ließ. Die erkaltete Flüssigkeit war etwas mehr gefärbt, als die vorhergehende; Salzsäure erzeugte darin einen mehr dem Goldschwefel ähnelnden Niederschlag, welcher, mit Salzsäure behandelt, auch nicht vollkommen aufgelöst wurde, sondern etwas Schwefel hinterließ.

b) Mittelfst ährender Kalilauge.

Die verhältnißmäßige geringe Ausbeute an Kermes, welche durch Behandlung des Schwefelantimons mit milder Kalilauge erhalten wurde, bewog endlich mehrere Chemiker, als Dossie, Beaumé, Hagen, v. Mons u. a. sich des kausischen Alkali zu bedienen. Dieses Verfahren wur-

de auch unter andern von den Verfassern der Pharmacopoea rationalis (Cassel 1780) vorgeschrieben.

Obgleich es augenscheinlich war, daß die Vorgänge, welche bei Einwirkung des Alkali auf Schwefelantimon statt finden, sehr von denjenigen abweichen müssen, welche bei Behandlung desselben mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali erfolgen, so sind doch erst in neuerer Zeit von Berzelius aufklärende Versuche darüber angestellt worden. Es geht aus denselben hervor, daß bei Einwirkung von Kaliumoxydhydrat auf Schwefelantimon ein Antheil Antimon auf Kosten eines Theils Kali oxydirt, und letzteres in Schwefelkalium verwandelt wird, wobei eine unauflösliche Verbindung von Antimonoxydkali und Antimonoxysulfuret (*Crocus Antimonii*) und eine auflösliche Verbindung von anderthalb antimonschwefeligen Schwefelkalium entsteht, welche letztere beim Erkalten den größten Theil des aufgelösten Schwefelantimons als Kermes fallen läßt.

In der Absicht sowohl die Vorsichtsmaasregeln zu erforschen, welche nothwendig sind, um mittelst kaulischer Lauge den Kermes stets von gleicher Beschaffenheit zu erhalten, als auch die verschiedenen Modificationen kennen zu lernen, denen derselbe bei abweichendem Verfahren unterworfen seyn kann, habe ich folgende Versuche angestellt:

Versuch IV.

36,53 Gr (oder $6\frac{1}{2}$ M. G.) Kaliumoxydhydrat wurde in einer gläsernen Phiolo in der 10fachen Menge Wasser aufgelöst, die Auflösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 123,90 Gr. (= 14 M. G.) Schwefelantimon gekocht, dann schnell filtrirt und der unaufgelöste Rückstand noch mit kochendem Wasser wohl abgespült; der dunkelbraunrothe Niederschlag, welcher sich aus den vermischten und erkalteten Flüssigkeiten absetzte, wurde sorgfältig ausgewaschen und getrocknet; er

betrug an Gewicht 30,50 Gr. und wurde, mit a bezeichnet, bei Seite gestellt. Die Flüssigkeit, woraus sich der Kermes abgesetzt hatte, wurde auf den unaufgelösten Rückstand zurückgegossen, von neuem damit gekocht, dann filtrirt; der entstandene Niederschlag betrug nach vollständigem Austrocknen 12,70 Gr. und wurde mit b bezeichnet. Mit dem Rückstande wurde nun dieselbe Operation noch zweimal wiederholt und dadurch 400 + 2,75 Gr. Kermes erhalten. Bei der nähern Untersuchung dieser verschiedenen Kermesarten mit Weinsteinlösung verhielten sie sich sämmtlich als reines Sb S^{1 1/2}. Der ungelöst gebliebene Rückstand, welcher jetzt noch gegen 60,00 Gr. betrug und eine schwärzlichbraune Farbe besaß, wurde mit einer neuen Portion verdünnter Aetzlauge gekocht und im Uebrigen wie im Vorhergehenden damit verfahren. Der erhaltene Kermes war von weit blässerem Ansehen und betrug im Ganzen 8,50 Gr. Weinsteinlösung verringerte dieses Gewicht auf 6,75 Gr. Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Säure gefällt, gab 3,00 Gr. Goldschwefel.

Versuch V.

2 Theile Schwefelantimon wurden mit einer Mischung aus 1 Aetzlauge von 1,55 spec. Gewicht und 10 Wasser zu wiederholten Malen ausgekocht, bis die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten keinen oder doch nur wenig Kermes absetzte. Diese Flüssigkeit wurde hierauf von neuem mit einer frischen Portion Schwefelantimon gekocht, dann filtrirt; der abgelagerte Kermes kam mit dem erstern vollkommen überein und enthielt keine Spur Dryd. Man kann diese Operation sehr oft wiederholen, man erhält stets reinen Kermes, dessen Menge jedoch in dem Maaße geringer wird, als durch Drydation eines Theils Kalium, durch den Sauerstoff der Luft drittheilb antimonischwefeliges Schwefelantimon und kaustisches Kali entsteht. Ich muß jedoch erinnern, daß der

mittelft kauftischer Lauge bereitete Kermes zu wiederholten Malen mit heißem Wasser ausgesüßt werden muß, im Gegenfalle derselbe leicht einen Rückhalt von Antimonoxydkali enthalten kann.

Es ist auch noch von ältern Chemikern vorgeschlagen worden, in der zum Auskochen des Schwefelantimon anzuwendenden Lauge vorher eine gewisse Quantität Schwefel aufzulösen, der damaligen herrschenden Ansicht gemäß, welcher zu Folge man glaubte, daß der Kermes sich vom gewöhnlichen Schwefelantimon nur durch einen etwas größern Schwefelgehalt unterscheide. So schrieb unter andern Hahnemann*) vor, in 15 Maass kauftischer Lauge, welche nahe 38 Unzen kauftisches Kali enthalten sollte, zuerst 24 Loth Schwefel aufzulösen, sodann noch 16 Loth gepulverten Spießglanz hinzuzufügen, und so lange zu kochen, bis einige zur Probe herausgenommene Tropfen rothe Flocken fallen ließen, worauf man die Lauge filtriren und zur Ablagerung des Kermes hinstellen soll. Obgleich gegenwärtig, in Folge unserer durch Berzelius's Versuche erlangten Kenntnisse der Vorgänge, welche beim Auflösen des Schwefels in kauftischer Lauge statt finden, bereits a priori geschlossen werden konnte, daß dieses erwähnte Verfahren, den Kermes zu bereiten, wenig praktisch seyn könne, so habe ich mich doch durch Wiederholung desselben noch vollkommner davon überzeugt. Ich löste Schwefel in kauftischer Lauge auf, kochte dann die Auflösung mit der bestimmten Menge Schwefelantimon, filtrirte die Flüssigkeit und ließ sie erkalten, es erfolgte kein Niederschlag, ich wiederholte den Versuch und nahm die doppelte Menge Schwefelanti-

*) Demachy's Laborant im Großen u. s. w., übers. und mit Anmerk. begleitet von S. Hahnemann. III. S. 123.

mon, es wurde vollkommen aufgelöst, die filtrirte Flüssigkeit trübte sich bald und setzte einen Niederschlag ab, welcher jedoch nicht Kermes, sondern Schwefel war. Die abgeklärte Flüssigkeit wurde vom Schwefel-Niederschlag abgessen, mit einer neuen Portion Schwefelantimon gekocht und von neuem filtrirt. Nach mehreren Stunden lagerte sich etwas Kermes ab; beim Zusatz einer Säure fiel ein schönes orangefarbenes Schwefelantimon nieder.

Ich bin überzeugt, daß bei Anwendung einer geringern Menge Schwefel sich eben so wenig ein günstiges Resultat ergeben würde, indem beim Auflösen von Schwefel in kausischer Lauge immer eine höhere Schwefelungsstufe entsteht, die Menge des Schwefels sey auch noch so gering, während dagegen, je nach der Menge desselben, entweder ein einfach, oder ein doppelt, oder ein dreifach unterschweflichtsaures Salz gebildet wird. Im vorhergehenden Falle wurde die Schwefelabsonderung durch die Bildung von drittheil antimonischwefeliges Schwefelkalium bedingt, welche Verbindung ebenfalls etwas $\text{Sb S}^{\frac{1}{2}}$ in der Siedehitze aufzulösen vermag, beim Erkalten aber wieder als Kermes fallen läßt. Hahnemann schlug auch vor, durch Zersetzung dieser Auflösung mittelst verdünnter Schwefelsäure den Goldschwefel zu bereiten, es kann aber wohl nicht anders seyn, als daß ein solches Präparat freien Schwefel enthalte, in Folge einer gleichzeitigen Zersetzung der unterschweflichten Säure und des Schwefelwasserstoffgas, durch die aus ersterer Zersetzung hervorgehende schwefliche Säure.

II.

Bereitung auf trockenem Wege.

a) Mitteltst kohlensauen Alkalien.

Geoffroy war einer der ersten, welcher die Darstellung des Kermes auf trockenem Wege durch Zusammenschmel-

zen eines Gemenges aus Schwefelantimon und kohlensaurem Kali zu bereiten vorschlug. Diese Methode wurde von mehreren befolgt, und auch von einigen Dispensatorien gesetzlich eingeführt, unter andern auch von der Preuß. Pharmacopoe, welche kohlensaures Natrum statt des kohlensauren Kalis vorschreibt. Die Verfasser der neuesten Ausgabe der Preuß. Pharmacopoe haben diese Vorschrift in der Art verändert, daß sie statt des natürlichen Schwefelantimons eine Mischung von gepulverten Metall und Schwefel vorschreiben.

Bereits in frühern Zeiten haben sich mehrere Stimmen gegen die Identität des auf trockenem Wege erhaltenen Kermes mit dem auf nassem Wege bereiteten erhoben, und sich gegen die Anwendbarkeit desselben als Heilmittel ungünstig geäußert. Diese Ansicht hat in neuerer Zeit durch die Versuche von *Pagenstecher* in der That nicht geringe Bestätigung erhalten; dieser Chemiker hat 4 verschiedene auf trockenem Wege mit Kali und Natron bereitete Kermesarten untersucht, und sie in sehr abweichenden Verhältnissen aus Antimonsulfurid und Antimonoryd bestehend gefunden. Der Gehalt an Antimonoryd variierte zwischen 30 und 40 pCt. Ein solches Präparat verdient allerdings die oben bemerkten Rügen des Herrn Geh. Rath *Link* und um desto auffallender muß es seyn, daß demohngeachtet in der neuesten Ausgabe der Preussischen Pharmacopoe gerade diese, die ungünstigsten Resultate liefernde Darstellungsweise des Kermes, von neuem aufgenommen worden ist.

Ich habe die *Pagenstecher'schen* Versuche wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden, außerdem fand ich noch, daß die Dauer und Intensität des Glühens einen wichtigen Einfluß auf den Oxydgehalt des zu erhaltenden Kermes ausübt. Ein Gemenge von 1 Theil kohlensaurem Kali und

2 Theilen Schwefelantimon bei gelindem Feuer geschmolzen, lieferte Kermes, welcher 30,75 Antimonoxyd enthielt; dieselbe Mischung wurde, nachdem sie vollkommen im Fluß war, noch eine halbe Stunde lang wohl bedeckt darin erhalten; der daraus erhaltene Kermes enthielt nur 9,00 Dryd. Ein Gemenge aus 6 kohlensaurem Kali und 4 Schwefelantimon, bei gelindem Feuer geschmolzen, gab Kermes von 21 pCt. Antimonoxydgehalt; dasselbe Gemenge bei verstärktem Feuer eine halbe Stunde lang im Fluß erhalten, lieferte ein Produkt, welches nur 6,50 Antimonoxyd enthielt. Außerdem wurde um so mehr Antimon metallisch reducirt, je mehr kohlensaures Kali angewendet und je länger das Glühen unterhalten worden war. Es scheint daher die größere Ausbeute an Kermes und der geringere Gehalt desselben an Antimonoxyd in diesen Fällen davon abzuhängen, daß beim länger unterhaltenen Fluß, durch die Einwirkung des überschüssigen Kali, sämmtliches Antimonoxyd, welches sich anfänglich bildet, nach und nach in Metall und antimonigsaures oder antimonisaures Kali zerlegt wird, während dagegen bei einer geringeren Menge von Alkali ein Drydsulfuret mit überschüssigem Dryd entsteht, woraus bei der nachherigen Behandlung mit kochendem Wasser das aufgelöste antimonischweifelige Schwefelkalium Dryd aufnimmt.

b) Mit schwefelsaurem Kali und Kohle.

Dörffurth, Bucholz, Trommsdorff u. a. haben auch versucht, den Kermes auf trockenem Wege durch Schmelzen eines Gemenges aus schwefelsaurem Kali, Schwefelantimon und Kohle zu bereiten und ziemlich günstige Resultate erhalten. Pagenstecher hat ebenfalls einen solchen durch Auskochen einer geschmolzenen Mischung aus 4 Unzen Schwefelantimon, 4 Unzen schwefelsaurem Kali und $\frac{2}{3}$ Unze Kohle bereiteten Kermes untersucht und darin

gegen 43 Procent Antimonoxyd gefunden. Die Menge Kermes, welche Wagenstecher von der bemerkten Gewichtsmenge der angewandten Materie erhielt, war überdem nur gering, denn sie betrug nur 7 Drachmen, während Bucholz gegen $3\frac{1}{2}$ bis 4 Unzen erhalten haben will. Ich habe das Bucholz'sche Verfahren zur Bereitung des Kermes einige Male befolgt, jedoch ebenfalls kaum den 2ten Theil so viel erhalten, als Bucholz angiebt, aber desto mehr Goldschwefel. Behufs der Untersuchung dieses Kermes auf Antimonoxyd habe ich den Versuch wiederholt und in dem erhaltenen Kermes 22,75 Oxyd gefunden. Ich wiederholte den Versuch hierauf mit der Abänderung, daß ich $\frac{1}{4}$ statt $\frac{1}{2}$ Kohle anwandte, und noch außerdem die fließende Masse längere Zeit im Fluß erhielt; es hatte sich eine nicht geringe Menge, nämlich gegen 6 Drachmen metallisches Antimon abgeschieden. Die durch Auskochen der gepulverten Masse erhaltene Flüssigkeit lieferte nur $3\frac{1}{2}$ Drachme Kermes, welcher jedoch vollkommen Oxydfrei war.

Aus diesen Resultaten scheint mir hervorzugehen, daß wenn gleiche Mischungsgewichte Schwefelantimon und schwefelsaures Kali mit einer zureichenden Menge Kohle eine hinlängliche Zeit in glühendem Fluß erhalten wurden, derselbe Vorgang statt findet, wie im Versuch II des vorhergehenden Artikels, nämlich: ein Theil anderthalb Schwefelantimon wird auf Kosten eines andern Theils, dessen Metall reducirt wird, in drittheil Schwefelantimon verwandelt, welches sich mit dem Schwefelkalium zu $\text{Sb S}^{2\frac{1}{2}} + \text{KS}$ verbindet, während ein geringer Theil $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$ von dem übrigen KS aufgenommen wird, und nach der Behandlung mit Wasser sich zum größten Theil als Kermes wieder ausscheidet. Bei einer nicht hinreichenden Menge Kohle, oder bei nicht lange genug fortgesetztem Glühen wird wahrscheinlich nur ein Theil des schwefelsauren Kali vollständig

reducirt, von dem andern Theil aber nur die Säure, deren Schwefel einen Theil $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$ in $\text{Sb S}^{2\frac{1}{2}}$ verwandelt, welches sich mit dem vollkommen desoxydirten Schwefelkalium zu $\text{Sb S}^{2\frac{1}{2}} + \text{KS}$ verbindet, während durch die zu gleicher Zeit erfolgende gegenseitige Einwirkung des Kaliumoxyds und des rückständigen $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$ zur Entstehung von Oxydhaltigen Kermes Anlaß gegeben wird.

Ich habe noch den Versuch in der Art wiederholt, daß ich die doppelte Menge Schwefelantimon anwandte, aber übrigens wie im Vorhergehenden verfuhr. Die Menge des reducirten Metalls betrug eine halbe Unze, die des Kermes war dagegen viel bedeutender als im vorhergehenden, es enthielt derselbe auch keine Spur Antimonoxyd. Die Mutterlauge gab durch Präcipitation einen schönen Goldschwefel. — In diesen Versuchen hatte sich demnach weniger $\text{Sb S}^{2\frac{1}{2}}$ gebildet, und es wurde sowohl hierdurch als auch durch die größere Menge von $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$ die bedeutendere Ausbeute an Kermes bedingt, indem, wie ich bereits mehreremal zu erwähnen Gelegenheit gehabt habe, ersteres ebenfalls von der kochend heißen Auflösung des $\text{Sb S}^{2\frac{1}{2}} + \text{KS}$ aufgelöst wird, und beim Erkalten als Kermes daraus niederfällt.

Nachdem ich nun im Obigen aus einer Reihe zahlreicher Versuche, mit deren Anstellung ich mich schon seit geraumer Zeit beschäftigt habe, diejenigen thatsächlichen Beobachtungen hervorgehoben habe, welche zur Entscheidung des fraglichen Gegenstandes von besonderer Wichtigkeit sind, erlaube ich mir noch die Folgerungen, welche mir aus diesen Resultaten hervorzugehen scheinen, folgen zu lassen.

1) Der ursprüngliche durch Behandlung von Schwefelantimon mit einer siedenden Lösung des kohlensauren Kali

erhaltene Kermes ist reines $\text{Sb S}^{1\frac{1}{2}}$, von dem natürlichen Schwefelantimon nur durch einen weniger dichten Aggregatzustand unterschieden, welcher letztere auch die bedeutend stärkere medicinische Wirkung des Kermes bedingt. Diese Darstellungsweise des Kermes gründet sich lediglich auf die Auflöslichkeit des Schwefelantimons in einer siedenden wässrigen Lösung des kohlensauren Kalis, woraus es beim Erkalten niederfällt; wenn die Lauge mit der Zeit schwefelwasserartige Beschaffenheit erlangt, so rührt dieses allein von einer während des anhaltenden Siedens erfolgten theilweisen Zersetzung des aufgelösten Schwefelantimons her, eben so wie die Beimischung von Antimonoxyd, welches von einigen Chemikern ebenfalls als Bestandtheil des so zubereiteten Kermes erkannt worden ist, höchstwahrscheinlich nur von einer während des längern Aufbewahrens erfolgten Oxydation des Metalls bedingt wird.

2) Der Kermes, welcher durch Behandlung des Schwefelantimons mit Aetzlauge erhalten wird, kommt mit dem Vorhergehenden überein, und nur in den Fällen, wo letztere im Ueberschuß angewendet worden ist, kann eine Verunreinigung mit Antimonoxyd statt finden. Die Bildung des Kermes auf diesem Wege wird bedingt durch eine gegenseitige zersetzende chemische Reaction des kausischen Alkali und des Schwefelantimons auf einander, indem bei Verwendung von $6\frac{1}{2}$ M. G. Kaliumoxyd ($= 47,2 \times 6,5$) und 14 M. G. Schwefelantimon ($= 88,5 \times 14$) 6 M. G. des ersteren, 4 M. G. des letztern, 6 M. G. Schwefel entziehen, und dagegen 6 M. G. Sauerstoff abtreten, wodurch 6 M. G. Schwefelkalium und 4 M. G. Antimonoxyd gebildet werden. 2 M. G. des letztern verbinden sich mit dem unzersezt gebliebenen halben M. G. Kaliumoxyd zu $2\frac{1}{2}$ M. G. Vierfach, Antimonoxydkali; die übrigen 2 M. G. verbinden sich mit 4 M. G. Schwefelantimon zu Oxyd-

furet, während die 6 M. G. Kaliumsulfurid gleichviel M. G. Schwefelantimon auflösen. Weil jedoch auf nassem Wege keine gesättigte Lösung des Unterhalb-Schwefelantimon in Schwefelkaliumlösung erhalten werden kann, so kann alles Schwefelantimon nicht anders als durch wiederholtes Kochen des unlöslichen Rückstandes mit der Flüssigkeit erhalten werden.

3) Der Zusatz von Schwefel zur kausstischen Lauge verhindert die Erzeugung von Kermes.

4) Der, auf die gewöhnliche Weise durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit der doppelten Menge Schwefelantimon bereitete Kermes ist ein höchst unzuverlässiges Präparat, welches mit dem ursprünglichen Kermes nur den Namen gemein hat.

5) Um dem Kermes seinen ehemaligen Ruf als Heilmittel wieder zu erwerben, ist es erforderlich, entweder zur ehemaligen Darstellungsweise desselben zurückzukehren, oder nur solche Methoden zu befolgen, welche geeignet sind, unter allen Umständen ein und dasselbe Präparat zu liefern.

Mit Berücksichtigung des in der neuen Ausgabe der Preuss. Pharmacopoe befolgten Grundsatzes, welchem zufolge, um jede mögliche Verunreinigung mit Arsenik zu verhüten, alle zum innerlichen Gebrauch bestimmte Spießganz-Präparate nur mit Anwendung des metallischen Spießganz bereitet werden sollen, erlaube ich mir folgendes auf die im Versuch II des vorhergehenden Artikels erhaltenen Resultate sich gründende Bereitungsart des Kermes vorzuschlagen.

25 Theile (Unzen) krystallisiertes drittheil Antimon-schwefeliges Schwefelnatrium *) werden in der 10fachen

*) Ich habe mich überzeugt, daß dieses Sulfuridsalz, auch wenn zu dessen Bereitung arsenikhaltiger Schwefelantimon genommen worden ist, vollkommen Arsenikfrei ist.

Menge destillirten Wassers aufgelöst, und in einem blanken eisernen Kessel mit 8 Theilen geschlemmtes Antimonmetall 1 Stunde lang gekocht, wobei man Sorge trägt, das verdampfende Wasser durch frisches zu ersetzen. Die Flüssigkeit wird hierauf in ein Gefäß, worin 16 Theile Kochsalz oder 32 Theile Glaubersalz in 160 Theilen Wasser aufgelöst enthalten sind, unter fortwährendem Umrühren filtrirt und alsdann zum Absetzen ruhig hingestellt. Der Kermes scheidet sich als flockiges Präcipitat von dunkelbraunrother Farbe ab. Er wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausgesüßt, bis es geschmacklos abläuft; das Filter nebst Inhalt wird hierauf durch wiederholt umgeschlagenes Fließpapier und gelinden Druck vom größten Theile der anhängenden Feuchtigkeit befreit, an einem dunkeln, mäßig warmen Ort getrocknet und sorgfältig aufbewahrt. Das Quantum wird gegen 10—12 Theile betragen; durch Zersetzung der Flüssigkeit mittelst einer verdünnten Säure erhält man noch gegen 6—8 Theile schönen Goldschwefel. Der obige Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz soll bloß dazu dienen, die vollkommene Abscheidung des Kermes zu befördern und die Verunreinigung des nachher zu erhaltenden Goldschwefels mit Kermes zu verhindern.

Ueber die Wirkung der Sulfuride von Blei, Kupfer und Quecksilber auf den thierischen Körper;

von
Dr fil a *).

Frühere Versuche haben mir gezeigt, daß das Arsenik-sulfurid durch Zersetzung der arsenigten Säure, mittelst Hy-

*) Journal de Chim. med. IV. 153.