

Archiv

des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland für
die Pharmacie und ihre Hülfswissenschaften.

XXXVII Bandes drittes Heft.

Versuche über die Zusammensetzung des Mineralkermes;

von

Rudolph Brandes.

Die unter dem Namen Mineralkermes bekannte Antimonverbindung, eines der ältesten und berühmtesten Arzneymittel, welche die Medicin der Chemie verdankt, ist schon so oft ein Gegenstand der chemischen Forschungen gewesen, daß eine neue Analyse desselben überflüssig erscheinen dürfte. Bei einer sorgfältigen Vergleichung der Resultate aber, welche die Untersuchungen verschiedener Chemiker darbieten, die mit dieser Antimonverbindung sich beschäftigt haben, findet man die Ergebnisse dieser Arbeiten in mehreren Punkten so abweichend, daß dadurch die Absicht gerechtfertigt wird, durch neue Versuche über die Zusammensetzung des Kermes zur Aufhellung dieses Gegenstandes mit beizutragen. Die früheren Arbeiten über diese Antimonverbindung sind im II Theile meines Repertoriums für die Chemie vollständig aufgeführt, auch sind die neuen Versuche darüber in dieser Zeitschrift stets mit der Sorgfalt mitgetheilt worden, die eine auch in wissenschaftlicher Hinsicht so merkwürdige Ver-

blindung erhellt. Ich halte es daher mit Recht für überflüssig, diese früheren Resultate hier zu wiederholen, und werde nur bei einigen verweilen, die mit dem Zweck meiner Versuche in unmittelbarer Verbindung stehen, ehe ich zu diesen selbst übergehe.

Ein für die Kenntniß der Zusammensetzung des Mineralkermes sehr wichtiges Produkt ist:

1) enthält der Kermes Antimonoxyd oder nicht? Die Anwesenheit dieses Oxydes in dem Kermes, bei dessen Gegenwart man denselben mit dem natürlich vorkommenden, unter dem Namen Rothspießglanzerz bekannten Antimonerze übereinstimmend ansehen kann, und für eine Zusammensetzung von Schwefelantimonhydrat mit Antimonoxyd hält, ist unter andern von Robiquet, Buchner, Pagenstecher, Henry und Gay-Lussac erwiesen worden. Berzelius und H. Rose aber sind geneigt, den Kermes in reinem Zustande für ein reines Schwefelantimonhydrat zu halten, welches nur zufällig Antimonoxyd enthalten könne. Buchner und Henry glauben, den Antheil Antimonoxyd in stöchiometrischen Verhältnissen im Kermes annehmen zu können. Nach Pagenstecher's Versuchen aber ist der Antimonoxydgehalt je nach der Bereitung verschieden, und auch Geiger nimmt, nach der neuesten Auflage seines Handbuches, einen Antimonoxydgehalt im Kermes an in wechselnden und zufälligen Verhältnissen. Berzelius führt, in seiner lehrreichen Abhandlung über die Schwefelmetalle, selbst auf die Möglichkeit eines solchen Antimonoxydgehaltes des Kermes. Denn wenn graues Schwefelantimon und eine hinlängliche Quantität Alkali aufeinander wirken, so wird auch Antimonoxyd-Alkali gebildet, wovon ein Theil von der heißen wäßrigen Auflösung aufgenommen wird. Diese Verbindung aber ist in Wasser schwerlöslich, und wird daher beim Erkalten der Lauge mit dem sich abscheidenden Kermes zum

Theil mit niedergeschlagen. Dieses Verhalten des Antimonoxydkali geht aus folgenden Versuchen von Berzelius hervor. Wenn frischgefälltes Algarotpulver mit kausischer Lauge übergossen wird, so löst sich ein Theil des Oxyduls in letzter auf; der größte Theil aber bleibt unauflöslich, in ein graues krystallinisches Pulver sich verändernd, welches ein neutrales, in Wasser schwerlösliches Antimonoxyd-Kali darstellt (Schweigger's Journal XXIV. 58). Ich habe denselben Versuch mit trockenem reinen Antimonoxyde angestellt. Man erhält, wenn man dieses mit ägender Kalilauge kocht, eine schmutzig gelblichweiße, leichtzerreibliche Masse von Antimonoxydalkali, und die alkalische Flüssigkeit enthält zugleich Antimonoxyd aufgelöst. Wenn nun bei der gewöhnlichen Darstellung von Kermes Bildung von Antimonoxyd statt findet, so ist auch durch die Gegenwart des Alkali eine Bildung von Antimonoxyd-Kali gegeben. Das Wasser übt aber auf diese Verbindung, besonders in der Siedhitze, eine zersetzende Einwirkung aus, indem es daraus Alkali aufnimmt mit einem kleinen Theil Antimonoxyd, und dagegen Antimonoxyd mit einem kleinen Theil Alkali verbunden zurückläßt. Dieses Verhalten des Antimonoxyd-Kali scheint daher die Bildung von Antimonoxyd als Gehalt des Kermes zu bedingen. Aber auch

2) ist dieses Verhalten die Ursache, warum in dem Kermes der Officinen auch ein Alkaligehalt sich findet. Zwar haben schon ältere Chemiker, z. B. Geoffroy und Macquer, auf einen Alkaligehalt des Kermes aufmerksam gemacht; man hat indeß später keine Rücksicht darauf genommen, indem man annahm, daß durch wiederholtes Auswaschen dieser Alkaligehalt völlig entfernt werde, und derselbe also nur als mechanisch anhängend zu betrachten sey. Henry hat aber in neuerer Zeit auf diesen Alkaligehalt

wieder aufmerksam gemacht. Besonders aber sind in dieser Beziehung Biermann's Versuche interessant und entscheidend. Er fand in dem nach der Oesterreichischen Pharmacopoe dargestellten Kermes:

Antimon	.	.	67,660
Schwefel	.	:	17,780
Natron	.	.	5,333
Wasser	.	.	10,660
			<hr/>
			101,432.

Er betrachtet hiernach den Kermes als bestehend aus 7 *At.* Antimon, 15 *At.* Schwefel, 6 *At.* Strygen, 1 *At.* Natron und 15 *At.* Wasser, oder aus 5 *At.* Antimon-sulfurid ($5A + 15S$), 2 *At.* Antimonoxyd ($2A + 6O$), 1 *At.* Natron, 15 *At.* Wasser.

Das Antimonoxyd, Kali, welches bei der Kermesbereitung entsteht, muß beim Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser zerseht werden, und dadurch neben dem Antimonoxydgehalte auch nothwendig ein geringer Theil Alkali dem Kermesniederschlage zugeführt werden. Denn auch wenn graues Schwefelantimon und eine hinlängliche Menge von Alkali aufeinander wirken, entsteht Antimonoxyd, Kali, von dem ein Theil, wie bereits oben bemerkt, in die heiße wäßrige Auskochung der Masse mit übergeht, und, weil sie schwerlöslich ist in Wasser, beim Erkalten sich mit niederschlägt. Wegen der zersehenden Einwirkung, die das Wasser auf diese Verbindung ausübt, müssen das Antimonoxyd sowohl, als auch der Alkaligehalt veränderliche Größen im Kermes werden, je nach der Art wie derselbe ausgewaschen wird.

Diese beiden Punkte, der Gehalt an Antimonoxyd, so wie der Gehalt an Alkali im officinellen Kermes, sind diejenigen, deren Erforschung den Gegenstand meiner Versuche vorzugsweise ausmachen. Dabei schien es mir von Interesse,

den Kermes zu analysiren, der auf die Weise bereitet ist, wie es gewöhnlich in den Laboratorien der Officinen geschieht, und wie er also in den meisten Fällen zur medicinischen Anwendung gelangt.

1) Analyse des nach der fünften Ausgabe der Preussischen Pharmacopöe bereiteten Kermes.

Nach dieser Vorschrift werden 8 Unzen Antimon, 4 Unzen Schwefel und 6 Unzen trocknes kohlensaures Natron geschmolzen. Die wieder erkaltete Masse wird mit 10 Pfunden Wasser ausgekocht, heiß filtrirt, der Rückstand wird wieder mit 8 Pfunden Wasser ausgekocht und dieses noch einmal wiederholt. Die durch Erkalten der Lauge entstandenen Niederschläge werden mit lauwarmen destillirtem Wasser ausgewaschen und bei 20° R. ausgetrocknet. Diese Vorschrift muß bei ihrer Ausführung, wegen der genauen Bestimmungen, die sie rücksichtlich der Menge des Wassers, welche zum Auskochen vorgeschrieben ist, rücksichtlich der Zeitdauer des Kochens und des Trocknens des Niederschlags in sich faßt, ein überall sehr gleichförmiges Präparat liefern.

Der auf diese Weise bereitete Kermes wurde folgender Analyse unterworfen:

1) 50 Gran dieses Kermes wurden in einer Platinschale der Wärme des Wasserdampfbades ausgesetzt. Nach 12 Stunden betrug der Gewichtsverlust $\frac{1}{2}$ Gran = 1,26 Procent. Dieser Verlust konnte nur in hygroskopisch anhängendem Wasser bestehen.

2) Ein kleines Tubulatretrörtchen wurde genau gewogen und eine Quantität Kermes hineingebracht. Der Hals des Retörtchens wurde zu einer feinen Spitze ausgezogen und diese mittelst eines durchbohrten Korkes mit einem Cylinderröhrchen, als Recipient, in Verbindung gesetzt. Die Menge

des hineingebrachten Kermes betrug 54 Gran. Das Retortchen wurde mit einer Weingeistflamme erhitzt, und als alles Wasser aus dem Kermes abgeschieden worden war, betrug der ganze Gewichtsverlust 3,7 Gran. Dieses giebt mithin 10,882 Procent Wasser, das übergegangene Wasser war anfangs hell, nachher wurde es weißlicht getrübt und roch nach schweflichter Säure.

3) 25 Gran Kermes wurden in eine Glasugel gegeben und mit Salzsäure in genugsamer Menge übergossen. Durch eine Gasentbindungsröhre stand diese Kugel mit einer Bleiaufösung in Verbindung, die Kugel wurde mittelst einer Weingeistlampe erwärmt, und, nachdem sich keine Spur von Hydrothionsäure mehr entwickelte, das gebildete Schwefelblei gesammelt. Die Menge desselben betrug 17 Gran = 68 Procent, welche in 100 Kermes 9,0718 Schwefel anzeigen. Die in der Kugel zurückgebliebene saure Antimonflüssigkeit war weißlicht getrübt von ausgeschiedenem Schwefel. Sie wurde in einen Cylinder gegeben, die saure Flüssigkeit von dem abgelagerten Bodensatz abgessen, dieser erst mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und endlich auf einem Filter gesammelt. Das Gewicht dieses ausgeschiedenen Schwefels betrug 2 Gran = 8 Procent. Die ganze Menge des gefundenen Schwefels beträgt mithin 17,0718 Procent.

4) 50 Gran dieses Kermes wurden mit Salzsäure gekocht. Die helle Auflösung wurde, so weit es anging, mit Ammoniak gesättigt, und nun mittelst einer Zinkstange das Metall regulinisch gefällt. Dieses wurde gesammelt, ausgewaschen und getrocknet; es stellte ein höchst frei zertheiltes schwarzes Pulver dar, welches durch Druck sogleich Metallglanz annahm. Das Gewicht des auf diese Weise erhaltenen Antimonmetalls betrug 31,5 Gran, auf 100 Kermes folglich 63,0 Gran.

5) Zur Bestimmung, ob ein Alkaligehalt in diesem Kermes sich finde, und wie groß dessen Menge sey, wurden 100 Gran Kermes mit Salpetersäure gekocht. Die Auflösung wurde mit vielem Wasser verdünnt, der Niederschlag abgesondert, darnach die Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser aufgeweicht, in die filtrirte Auflösung Hydrothionsäure hineingeleitet, wodurch sich noch ein Theil Schwefelantimonhydrat abschied und alsdann die rückständige filtrirte Flüssigkeit verdunstet. Es blieb ein ziemlicher Rückstand, der noch eine Spur von Eisen- und Kalkgehalt verrieth. Das erhaltene Salz wurde daher in Wasser wieder aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch noch eine Trübung entstand. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, verdunstet, und der Rückstand im Platintiegelschen zur Entfernung der Ammoniaksalze geglühet, dann noch etwas Schwefelsäure darüber verbraucht und so endlich ein schneeweißer wasserleerer Rückstand erhalten, der 14,5 Gran wog. Dieses Salz wurde in Wasser aufgelöst und zum Krystallisiren hingestellt. Es schoß ein Salz daraus an, welches alle Eigenschaften des schwefelsauren Natrons zeigte, an der Luft verwitterte, und dessen Auflösung zur³ salpetersaures Silber keine Spur von Chlorsilber gab, also völlig reines schwefelsaures Natron war. Die Menge dieses Salzes zeigt mithin in dem untersuchten Kermes 6,366 Procent Natron an.

6) Zur Controllirung des vorigen Versuchs wurden 50 Gran Kermes in Salzsäure durch Kochen aufgelöst. Die Auflösung wurde mit reinem Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Alarotpulver durch ein Filter entfernt; die Flüssigkeit wurde darauf bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgeweicht, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, filtrirt, die Auflösung verdunstet und der Rückstand im Platintiegel geglühet. Es blieben 6 Gran Chlor-

natrium zurück. Auf 100 Gran Kermes also 12 Gran. Diese zeigen 6,4128 Gran Natron an. Das Resultat dieses Versuches stimmt mit dem in 4 erhaltenen Resultate so sehr überein, daß die Richtigkeit beider nicht zu bezweifeln ist. Das Mittel beider Versuche wird 6,389 Gran Natron in 100 Kermes geben.

7) Nach der vorstehenden Untersuchung wären also in diesem Kermes gefunden:

Antimonmetall	.	.	63,500
Schwefel	.	.	17,072
Natron	.	.	6,389
Wasser	.	.	10,882
			<hr/>
			96,814.

8) Wenn wir das Resultat dieser Versuche in theoretischer Hinsicht würdigen, so finden wir, daß der Kermes zu wenig Schwefel enthält, um die ganze Antimonmenge desselben als Aunderthalbschwefelantimon oder SbS^3 berechnen zu können; daß im Gegentheil eine bedeutende Menge Antimon übrig bleibt, die als Antimonoxyd zu berechnen ist, welches mit dem Kali in Verbindung angesehen werden muß. Dieses ergiebt folgende Rechnung: 17,072 Schwefel verbinden sich mit 44,415 Antimon zu 61,487 Schwefelantimon. Es bleiben mithin $63,0 - 44,415 = 18,585$ Antimonmetall übrig, welche als Antimonoxyd berechnet werden müssen. Diese geben 22,041 Antimonoxyd.

Hiernach erhalten wir:

Änderthalbschwefelantimon	61,487
Antimonoxyd . .	22,041
Natron . . .	6,389
Wasser . . .	10,882
	<hr/>
	100,799.

III.

Um zu versuchen, in wie weit das Auswaschen mit

Wasser einen zersetzenden Einfluß auf den Kermes ausübt, der nach der Preuß. Pharmacopoe bereitet ist, wurde ein Theil Kermes mit der 4fachen Menge Wasser zwölfmal hintereinander gekocht, und dann der Rückstand getrocknet. Mit diesem Kermes wurde folgende Analyse angestellt:

1) Ein Theil Kermes wurde in ein kleines Tubulatretrirtchen gegeben und dieses mit einem kleinen Recipienten in Verbindung gesetzt. Durch Erhitzen verlor die Kermesmenge, die 28,5 Gran betrug, 3,12 Gran, folglich 10,943 Procent.

2) 25 Gran dieses Kermes wurden mit Salzsäure gekocht. Die möglichst neutralisirte Auflösung gab durch Fällen mittelst einer Zinkstange 16,5 Gran Antimonmetall, in einem andern Versuche 16,8 Gran. Das Mittel folglich 16,65 giebt 66,6 Antimonmetall.

3) 25 Gran dieses Kermes wurden mit Salzsäure in einer Gasentbindungskugel übergossen, die Entwicklungsröhre wurde in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer geleitet. Es entstand nach Erhitzen, und nachdem kein Gas sich mehr entwickelte, ein Niederschlag des grünlichblauen Schwefelkupfers, welcher 10 Gran wog. In der salzsauren Auflösung fand sich etwas ausgeschiedener Schwefel, dessen Menge 1,05 Gran wog. Auf 100 wurden hiernach erhalten 40 Gran Schwefelkupfer, die als Einfachschwefelkupfer enthalten 13,332 Schwefel, dazu kommt der im elementaren Zustande ausgeschiedene, welcher 4,20 Gran beträgt. Die ganze Menge des Schwefels beträgt hiernach 17,532 Gran. Bei einem Wiederholen des Versuchs wurden 18,023 Gran erhalten. Das Mittel dieser Versuche ergiebt 17,777 Gran.

Auch noch auf folgende Weise habe ich versucht, den Schwefelgehalt dieses Kermes zu bestimmen. 50 Gran des Kermes wurden eine Zeitlang mit Salpetersäure gekocht.

Es schied sich nach und nach eine Quantität Schwefel ab, die 5,548 Gran betrug. Die Flüssigkeit wurde davon abgesondert, mit reinem Wasser vermischt, der Niederschlag durch ein Filter abgeschieden, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, wieder filtrirt, mit Salzsäure übersetzt und dann mit Chlorbaryum gefällt. Es entstanden 27 Gran schwefelsaurer Baryt, die 9,261 Gran Schwefelsäure enthalten, folglich 3,604 Gran Schwefel anzeigen. Dieses würde demnach im Ganzen an Schwefel geben 9,104 Gran, auf 100 folglich 18,304 Gran. Nehmen wir das Mittel von diesem und dem vorigen Versuche, so erhalten wir 18,04 Gran Schwefel.

4) Zur Bestimmung des Alkaligehalts wurde auf dieselbe Weise verfahren wie bei der vorigen Analyse. In einem Versuche gaben 25 Gran dieses Kermes 1,5 Gran schwefelsaures Natron, in einem andern Versuche wurden aus 50 Gran Kermes 3,2 Gran erhalten. Auf 100 im Mittel folglich 6,2 Gran. Diese enthalten an Natron 2,7218 Gran.

5) In diesem Kermes sind demnach gefunden worden:

Antimonmetall	.	.	.	66,600
Schwefel	.	.	.	18,040
Natron	.	.	.	2,722
Wasser	.	.	.	10,948
				<hr/> 98,310.

Die Menge des gefundenen Schwefels, 18,040, erforderte 48,481 Antimon, wodurch 66,821 Schwefelantimon entstehen. Wird von der gesammten Menge des Antimonmetalls der an Schwefel gebundene Antheil abgezogen, so bleiben 18,119 Gran übrig, welche 21,477 Gran Antimonoryd entsprechen.

Hiernach enthält der auf obige Weise ausgewaschene Kermes :

Schwefelantimon . . .	66,521
Antimonoxyd . . .	21,477
Patron . . .	2,723
Wasser . . .	9,280
	<hr/>
	100,000.

Das Fehlende ist hier als Wassergehalt berechnet, da der Verlust beim Erhitzen des Kermes größer ausfällt, als das bloße Wasser beträgt, wegen des mit entweichenden Schwefels und der schweflichten Säure.

7) Das Resultat dieser Analyse, verglichen mit demjenigen, welches die Analyse des nur einmal ausgewaschenen Kermes darbietet, erlaubt uns, über die Veränderungen einen Schluß zu ziehen, welche der Kermes der Officinen durch vielfaches Auswaschen erleidet. Nehmen wir an, daß der officinelle Kermes besteht aus Schwefelantimonhydrat und Antimonoxyd, Alkali im Ueberschuß des Antimonoxydes, so geht die Wirkung des Wassers zunächst nicht auf das Schwefelantimonhydrat, sondern auf das Antimonoxyd, Alkali, welches im fortschreitenden Auswaschen immer mehr zersetzt wird und gerade auf die Weise, wie diese Verbindung für sich gegen Wasser sich verhält. Das Alkali wird nach und nach daraus aufgelöst, ein kleiner Theil von Antimonoxyd wird gleichzeitig mit entfernt und endlich bleibt, je nach dem öfters wiederholten Auswaschen, das Antimonoxyd mit einer nur geringen Menge Alkali oder eine Spur desselben zurück. Das Schwefelantimon wird hierbei nicht angegriffen, und auf dessen Kosten keine Vermehrung des Oxydes bewirkt, vielmehr wird dessen Menge relativ erhöht, indem es das weggenommene Alkali zum Theil mit ersetzt. Auch scheint durch Kochen mit Wasser das Schwefelantimonhydrat, oder der aus Brechweinstein gefällte Kermes, nicht

so leicht zerfällt zu werden, da durch Kochen desselben mit Wasser, selbst unter Zusatz von Weinsäure, eine nur höchst unbedeutende Menge oxydirt wird.

Kermes nach der Oesterreichischen Pharmakopoe bereitet.

Dieser Kermes ist von Herrn Dr. Biermann analysirt worden, und die Resultate dieser Analyse habe ich bereits im Eingange dieser Abhandlung angegeben, ich beschränke mich daher darauf, dieselben nach der in 6 der vorhergehenden Analyse gegebenen Anleitung zu berechnen, um die Uebersicht zu erleichtern. Die gefundene Menge Schwefel 17,78 g erfordern 47,784 Antimon; es resultiren daraus 65,564 Schwefelantimon. Es bleiben dann noch 19,876 Antimonmetall übrig, diese entsprechen 23,569 Antimonoxyd. Es würde für den nach der Oesterreichischen Pharmakopoe bereiteten Kermes mithin folgende Zusammensetzung entstehen:

Schwefelantimon	.	.	.	65,564
Antimonoxyd	.	.	.	23,569
Natron	.	.	.	5,332
Wasser	.	.	.	10,660
				<hr/> 105,125.

Diese Analyse giebt zwar einen bedeutenden Ueberschuß; im Wesentlichen ist das Resultat aber von dem nach der Preussischen Pharmakopoe bereiteten Kermes nicht sehr abweichend.

Kermes nach Clüzel's Methode bereitet.

1) Diese Methode giebt bekanntlich ein sehr schönes Produkt, was sich auch rücksichtlich der Farbe von dem nach der Preuss. Pharmakopoe dargestellten Kermes vorthellhaft auszeichnet. Das Wesentliche der Methode besteht darin, fein gepulvertes Schwefelantimon mit Wasser und

der 6 bis 8fachen Menge kohlensaurem Natron zu kochen, die Auskochung heiß zu filtriren und dem Erkalten zu überlassen, der abgeschiedene Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen und getrocknet und mit der von dem Kermes abfiltrirten Lauge der unlösliche Rückstand zu wiederholten malen aufs Neue ausgekocht, wodurch eine neue Quantität erhalten wird. Es war mir besonders daran gelegen, zu erforschen, ob auch bei diesem Verfahren, wo der Kermes mittelst des Alkali nur auf nassem Wege entsteht, ebenfalls ein Alkaligehalt in das Präparat übergeht.

2) 25 Gran dieses Kermes gaben durch Glühen in einem kleinen Retörtchen einen Verlust von 2,0 Gran. Das übergegangene Wasser war sehr weiß getrübt und roch merklich nach schweflichter Säure.

3) 25 Gran Kermes wurden in einem pneumatischen Apparate mit Salzsäure erhitzt. Das übergehende Gas wurde in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geleitet. Es wurden 8 Gran Schwefelkupfer erhalten, diese zeigen auf 100 Gran Kermes 10,666 Gran Schwefel. Die salzsaure Auflösung war noch von Schwefel getrübt, dessen Menge 2 Gran betrug. Wir erhalten demnach 18,666 Procent Schwefel.

4) 25 Gran Kermes in Salzsäure durch Kochen aufgelöst und, nach Filtration, so weit wie möglich mit Ammoniak neutralisirt, gaben durch Zink 16,75 Gran Antimonmetall, mithin 67,0 Procent Metall.

5) 50 Gran dieses Kermes wurden mit Salpetersalzsäure gekocht, die Auflösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, abgeraucht wieder in Wasser gelöst, der Rest des Antimonoxydes durch kohlensaures Ammoniak gefällt, die Auflösung filtrirt, verdunstet und der Rückstand geglüheth, es bleiben 4 Gran schwefelsaures Natron zurück, auf 100 Gran Kermes folglich 8 Gran. Diese enthalten 3,512 Gran Natron.

6) Der nach dieser Methode bereitete Kermes gab mithin:

Antimonmetall . . .	67,000
Schwefel	18,666
Natron	3,512
Wasser	8,000
	<hr/>

7) Der Schwefelgehalt mit dem Antimon verbunden, würde liefern $18,666 + 50,164 = 68,830$ Schwefelantimon. Es bleiben demnach noch 16,839 Antimonmetall übrig, und diese entsprechen 19,969 Antimonoxyd, folglich enthielt dieser Kermes:

Schwefelantimon . . .	68,830
Antimonoxyd	19,969
Natron	3,512
Wasser	8,000
	<hr/>
	100,311.

Auch dieser Kermes enthält nicht nur Natron, sondern auch Antimonoxyd, und wir können demnach schließen, daß nicht nur bei dem Verfahren des Schmelzens des Schwefelantimons mit Alkalien, sondern auch bei dem auf nassem Wege beide Stoffe dem Kermes zugeführt werden. Ersichtlich ist indeß, daß der Alkaligehalt, welcher auf diese letztere Weise erhalten wird, nicht so groß ist, als der, welchen der durch Schmelzen bereitete Kermes enthält.

Bestandtheile des Kermes auf nassem Wege bereitet mit Schwefelantimon und neutralen Kohlensaurem Kali.

Diesen Kermes habe ich selbst keiner Analyse unterworfen, da derselbe von Ossian Henry sehr genau untersucht worden ist, und ich demnach nur dieselbe Arbeit hätte wiederholen müssen. Das Resultat dieser Analyse ist bereits im XXXV Bande S. 184 dieser Zeitschrift mit-

getheilt. Der Uebersicht wegen lasse ich es hier nochmals folgen. Henry fand in diesem, nach einem dem Clüzeleschen Verfahren mithin ähnlichen bereiteten, Kermes in 100:

Antimonsulfür	64,0
Antimonoxyd	26,5
Wasser	9,5
Natron eine Spur	
	<hr/>
	100.

Kermes nach Hensmans Methode bereitet.

Zur Darstellung des Kermes hat Hensmans vor einigen Jahren eine Methode angegeben, die von mehreren Seiten gerühmt worden ist, und bei dessen Befolgung ich, bei Probeversuchen, ein dem Ansehn nach schönes Produkt erhielt.

Diese Methode besteht darin, daß man Schwefelantimon mit verdünnter Aetzlauge kocht, die Flüssigkeit filtrirt und darauf Kohlensäure hineinleitet. Es wird dadurch so gleich ein Niederschlag bewirkt, welcher ausgewaschen und getrocknet den Kermes darstellt.

Es schien mir interessant, auch den auf diese Weise dargestellten Kermes einer Analyse zu unterwerfen, um darnach über dessen Zusammensetzung um so besser urtheilen zu können.

Wenn man nach der Hensmanschen Methode Kermes bereitet, und die Lauge mit dem Schwefelantimon in einer offenen Schale kocht, so tritt dabei der Umstand ein, daß, noch vor dem Filtriren, schon beim Erkalten ein Theil des Kermes sich ausscheidet. Diesen freiwillig entstehenden Niederschlag habe ich bei einer, wie oben bemerkt, vorgenommenen Darstellung für sich gesammelt, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit nachher durch einen hineingeleiteten

Strom von Kohlensäure zerlegt, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Kermes erhalten wurde. Beide diese Niederschläge habe ich für sich gesammelt und jeden besonders analysirt.

A.

Untersuchung des Kermes, der nach der Bereitung nach Lensmans freiwillig sich absondert.

1) 25 Gran dieses Kermes wurden mit Chlornasserstoffsäure in einer Glasugel erhitzt. Das sich entwickelnde in eine Kupferauflösung geleitete Schwefelwasserstoffgas brachte darin einen Niederschlag hervor, welcher 8 Gran wog = 2,667 Gran Schwefel. Durch Filtriren der salzsauren Auflösung wurden noch 0,2 Gran Schwefel erhalten, im Ganzen folglich 11,468 Procent.

2) Die Antimonauflösung aus 1 wurde mit einer Zinkstange in Reaction gesetzt und dadurch wurden 8 Gran Antimonmetall ausgeschieden.

3) In ein Retörtchen, welches zuvor genau tarirt worden war, wurde ein Theil dieses Kermes gegeben, dessen Menge nach Wiedererwägen 29,25 Gran gefunden wurde. Nach hinreichendem Erhitzen gingen einige sehr helle Wassertropfen über, ohne merklichen Anflug von Schwefel und entstandener schweflichter Säure; der Gewichtsverlust betrug 1 Gran, folglich 3,419 Procent.

4) Es wurden 50 Gran dieses Kermes auf einen Alkaligehalt untersucht. Bei diesem Versuch wurde eine bedeutende Menge Chlorkalium erhalten, die im geschmolzenen Zustande 4,5 Gran wog. Dieses giebt ein Aequivalent für 2,846 Gran Kali, wodurch 5,592 Procent Kali angezeigt werden.

5) Dieser Kermes giebt sonach:

Schwefel	.	.	.	11,468
Antimon	.	.	.	72,000
Kali	.	.	.	5,692
Wasser	.	.	.	3,419
				<hr/> 92,579.

6) Der Schwefelgehalt mit dem Antimonoxyde verbunden, würde entsprechen $11,468 + 30,694 = 42,162$ Schwefelantimon. Es bleiben mithin noch übrig 41,306 Gran Antimonmetall. Diese geben 48,981 Antimonoxyd. Der hier untersuchte Kermes besteht demnach aus:

Schwefelantimon	.	.	.	42,162
Antimonoxyd	.	.	.	48,981
Kali	.	.	.	5,692
Wasser	.	.	.	3,419
				<hr/> 100,254.

B.

Analyse des nach Hensmans bereiteten Kermes, durch Fällen der filtrirten Auflösung mit Kohlensäure gewonnen.

1) Von diesem Kermes wurden 25 Gran mit Chlorschwefelsäure in einer Glaskugel erhitzt. Das austretende Gas brachte in Kupferauflösung einen Niederschlag hervor, der 9,5 Gran wog, wodurch 3,177 Gran Schwefel angezeigt werden. Aus der salzsauren Auflösung wurden durch Filtriren noch 0,8 Gran Schwefel abgeschieden. Es resultiren hieraus 15,908 Procent Schwefel.

2) Das aus der salzsauren Auflösung aus 1 durch Zinn präcipitirte Antimonmetall wog 17,9 Gran, folglich 68,4 Procent.

3) 50 Gran dieses Kermes wurden auf die mehr bemerkte Weise auf einen Alkaligehalt geprüft. Es wurden

dadurch 5 Gran Chlorkalium erhalten, auf 100 Gran dieses Kermes folglich 10 Gran. Es werden durch diesen Versuch folglich 6,326 Procent Kali angezeigt.

4) Der Wasser-gehalt dieses Kermes, nach einem Versuch wie bei den frühern Analysen angestellt, betrug 5,3 Procent.

5) Es sind sonach in diesem Kermes gefunden worden:

Antimon	.	.	.	68,400
Schwefel	.	.	.	15,908
Kali	.	.	.	6,326
Wasser	.	.	.	5,300
				<hr/>
				95,934.

6) Aus der Verbindung des Schwefels mit Antimon resultiren (15,908 + 42,750) 58,658 Schwefelantimon. Nach Abzug des an den Schwefel gebundenen Metalls bleiben noch übrig 25,650, diese geben 30,483 Antimonoxyd. Hiernach wird dieser Kermes bestehen aus:

Schwefelantimon	.	.	58,658
Antimonoxyd	.	.	30,483
Kali	.	.	6,326
Wasser	.	.	5,300
			<hr/>
			100,767.

Kermes nach Düflos.

Mehrere sehr interessante Versuche über Kermes sind von Düflos mitgetheilt worden. Aus seinen zahlreichen Beobachtungen hat er eine sinnreiche Methode gefolgert, um dieses Präparat darzustellen (S. diese Zeitschrift XXXI. S. 105). Diese Methode stützt sich darauf, das von Schlippe zuerst dargestellte krystallisirte Sulfantimonias natricus oder das Drittehalb Schwefelantimon: Schwefelnatrium durch Antimonmetall zu Aunderthalb Schwefelantimon zu reduciren. 25 Theile des genannten krystallisirten Schwefelsalzes werden nämlich mit 8 geschlemmten Antimonmetall und Wasser gekocht

und hierauf in Wasser filtrirt, wodurch sich der Kermes ausscheidet. Die von dem Kermes abfiltrirten Laugeu geben durch Präcipitation mit Säure einen schönen Niederschlag, den Düflos früher für Goldschwefel hielt, später hat er sich aber überzeugt, daß derselbe auch Kermes sey, und zur Vereinfachung des Verfahrens vorgeschlagen, die Lauge nach dem Kochen mit dem Antimonmetall sogleich durch eine Säure zu präcipitiren.

Zu einer genauen Würdigung dieser Methode haben wir drei Momente derselben zu unterscheiden und die drei Produkte derselben einer Analyse zu unterwerfen.

- 1) Das Produkt der freiwilligen Fällung.
- 2) Das Produkt der Präcipitation mittelst einer Säure für sich, also nach Absonderung des spontanen Niederschlages entstanden.
- 3) Das Produkt, das durch spontane und durch gleichzeitigen Zusatz einer Säure bewirkten Fällung erhalten wird.

Ich habe demnach Kermes nach der Düflos'schen Methode bereitet, und die bemerkten drei Produkte der verschiedenen Momente dieser Darstellungsweise jedes für sich dargestellt, und diese einer Analyse unterworfen.

A.

Kermes nach Düflos, durch spontane Präcipitation.

1) 25 Gran dieses Kermes wurden in einer Glasfugel, die mit einer Kupferauflösung in Verbindung stand, mit Chlormwasserstoffsäure übergossen und bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Es wurden erhalten 10 Gran Schwefelkupfer und 0,9 Gran Schwefel. Das Schwefelkupfer zeigt 3,334 Gran Schwefel an. Wir finden nach diesem Versuch folglich 16,936 Procent Schwefel. Ich muß

gestehen, daß ich eine größere Quantität Schwefel erwartete, und deshalb diesen Versuch noch zweimal wiederholt habe. In dem einen erhielt ich 9,75 Gran Schwefelkupfer, in dem andern 9,5 Gran dieses Sulfürs, und außerdem 0,7 und 0,8 Gran elementaren Schwefel. Diese Resultate weichen so wenig von dem ersten ab, daß ich sie nicht weiter berücksichtigen habe.

2) Aus der salzsauren Auflösung aus 1 wurde, nachdem sie durch Ammoniak so weit als möglich neutralisirt worden war, das Antimon durch Zink gefällt. Als Mittel von drei Versuchen wurden 17 Gran Antimonmetall erhalten. Dieses ergibt 68 Procent Metall.

3) Bei einem Versuche auf einen Alkaligehalt, wobei 50 Gran Kermes mit Salzsäure gekocht, die Auflösung mit Wasser verdünnt, der Niederschlag abgetrennt, das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, verdunstet und der Rückstand im Platintiegel geglühet wurde, blieb nach diesem Glühen ein Rückstand, welcher durch Auflösen in Wasser und Verdunsten reine Kochsalzkrystalle gab. Ich habe diesen Versuch zweimal wiederholt und erhielt auf 100 Kermes berechnet 3,4 Gran Chlornatrium, wodurch 1,812 Procent Natron angezeigt werden.

4) Von diesem Kermes wurden 25 Gran in einem Retortchen erhitzt, der Gewichtsverlust betrug 2,2 Gran, was 8,8 Procent Wasser ergibt.

5) In diesem Kermes sind sonach gefunden worden:

Antimonmetall	.	.	68,000
Schwefel	.	.	16,936
Natron	.	.	1,812
Wasser	.	.	8,800
			<hr/>
			95,548.

6) Der Schwefelgehalt mit dem Antimonoxyde verbunden, würde liefern $16,936 + 45,513 = 62,449$ Schwefelantimon. Nach Abzug der an den Schwefel gebundenen Menge Antimon bleiben noch 22,487 dieses Metalls übrig, welche 26,672 Antimonoxyd entsprechen.

Hiernach würde also dieser Kermes zusammengesetzt seyn aus:

Schwefelantimon	.	.	62,449
Antimonoxyd	.	.	26,672
Natron	.	.	1,812
Wasser	.	.	8,800
			<hr/>
			99,733.

B.

Kermes, nach Düflos bereitet, durch spontane und durch gleichzeitigen Zusatz von Säure bewirkte Präcipitation.

1) Es wurden 25 Gran dieses Kermes mit Salzsäure erhitzt, und das ausgetriebene Gas wurde in Kupferauflösung geleitet. Es entstanden 13,3 Gran Schwefelkupfer, und aus der Antimonauflösung wurden noch 0,3 Gran Schwefel erhalten. Das Resultat dieses Versuchs ergibt 18,959 Procent Schwefel.

2) Aus der Antimonauflösung aus 1 wurden durch Zink 17 Gran Antimonmetall ausgeschieden = 68 Procent Metall.

3) Um zu sehen, ob auch bei diesem Kermes ein Alkali gehalt sich finde, wurden 50 Gran desselben wie bei der vorigen Analyse behandelt. Es resultirten 0,75 Gran Kochsalz, also auf 100 Kermes 1,5. Es fand sich dabei auch etwas schwefelsaures Natron. Es werden durch diesen Versuch 0,802 Procent Natron angezeigt.

4) Bei einem Versuche, den Wassergehalt dieses

Kermes zu bestimmen, wurden 9 Procent Wasser gefunden.

5) Nach der vorstehenden Untersuchung sind also erhalten:

Antimon	.	.	68,000
Schwefel	.	.	18,939
Natron	.	.	0,802
Wasser	.	.	9,000
			<hr/> 96,741.

6) Aus den Resultaten dieser Versuche ergibt sich, daß der Schwefelgehalt mit Antimon verbunden, liefert $18,939 + 50,899 = 69,838$ Schwefelantimon. Nach Abzug des als Sulfür berechneten Metalls bleiben noch 17,101 Antimonmetall übrig. Diese ergeben als Antimonoxyd berechnet 20,282 Procent. Sonach enthält dieser Kermes:

Schwefelantimon	.	69,838
Antimonoxyd	.	20,282
Natron	.	0,802
Wasser	.	9,000
		<hr/> 99,922.

C.

Analyse des Kermes, nach Düllos bereitet, der, nach Entfernung des spontanen Niederschlages, durch Zusatz von Säure gefällt wurde.

1) Von diesem Kermes wurden 25 Gran in einer Glas-
kugel mit Salzsäure erhitzt. Das auftretende Schwefel-
wasserstoffgas ließ ich in eine Kupferauflösung strömen. Die
Menge des gebildeten Schwefelkupfers betrug 9 Gran. In
der Kugel fand sich ein ziemlicher Theil ungelöst, der von
weicher Consistenz und grünlichgelber Farbe, bei stärkerem
Erhitzen zusammenfloß, sich als reiner Schwefel verhielt,
• dessen Gewicht 3,75 Gran betrug. Diese Menge Schwefel

fel, so wie der aus dem Schwefelkupfer zu berechnende Antheil geben 26,02 Procent Schwefel.

2) Die Antimonauflösung aus 1 wurde mit Ammonial etwas gesättigt, und hierauf eine Zinkstange hineingestellt. Das reducirte Antimon, welches hierdurch erhalten wurde, betrug 17,6 Gran = 70,4 Procent.

3) Auch mit diesem Kermes wurde ein Versuch auf einen Alkaligehalt angestellt. Es wurde nur eine geringe Menge eines Stoffs erhalten, der kaum 0,8 Procent betrug, und größtentheils aus schwefelsauren Natron bestand. Die geringe Menge des hier erhaltenen Alkali ist wohl nur als mechanisch anhängend zu betrachten und von noch hängen gebliebenem Salze abzuleiten, welches durch die Zersetzung des Schwefelantimon-Schwefelnatriumsalzes gebildet worden war.

4) Es wurden 25 Gran dieses Kermes in einem Retortenchen erhitzt; in dem damit verbundenen Röhrchen sammelte sich eine nur unbedeutende Menge Wassers, und eine höchst geringe Spnr von Schwefel war mit aufsublimirt. Der geschmolzene Rückstand war an Farbe dem gleich, welchen gewöhnliches Schwefelantimon durch Schmelzen liefert. Der Verlust betrug 1 Gran = 4 Procent.

5) Berechnen wir den in 1 gefundenen Schwefel mit Antimon, so finden wir, daß 26,02 Schwefel 70,290 Antimonmetall aufnehmen, und damit 96,312 Schwefelantimon constituiren. Bei dem Versuch in 2 haben wir 70,40 Antimonmetall gefunden. Das theoretische Resultat stimmt also sehr genau mit dem durch den Versuch erhaltenen überein. Nehmen wir an, daß der Natrongehalt in diesem Kermes, wie oben erwähnt, nicht in Betracht gezogen werden kann, so finden wir denselben zusammengesetzt aus:

Schwefelantimon	.	96,311
Wasser	.	4,000
		<hr/> 100,312.

Nach diesen drei Analysen der verschiedenen Produkte, die bei der Bereitung des Kermes nach Düflos erhalten werden, ergiebt sich

1) daß bei dem durch bloße spontane Fällung und bei dem durch dieselbe Fällung und gleichzeitigem Säurezusatz entstehenden Produkte ein ziemlicher Theil Antimonoxyd sich findet; daß bei beiden Kermesarten auch Alkali enthalten ist; daß bei dem durch bloße spontane Fällung entstehenden aber der Alkaligehalt, so wie der Antimonoxydgehalt bedeutend größer ist.

2) Daß der Kermes, welcher erhalten wird, nachdem man den freiwilligen Niederschlag abgesondert hat, und die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelsäure zersetzt, nichts anders ist als fein zertheiltes Schwefelantimon, welches mit Wasser verbunden ist; denn Schwefel und Antimon finden sich darin genau in dem Verhältniß wie im Aenderthalb, schwefelantimon oder Sb S^3 , und daß darin auch eine Spur von Natronsalz vorkommen kann, die aber der Zusammensetzung fremd ist und von noch anhängendem Salz herrührt, was durch das Auswaschen nicht mehr entfernt worden ist.

3) Da nun in dem spontanen Niederschlage viel Antimonoxyd sich findet, in dem durch Fällung mit Säuren aber kein Antimonoxyd enthalten ist, so folgt von selbst, daß in dem unter C analysirten Kermes, in welche beide vorhergehende vereinigt waren, auch eine geringere Quantität Antimonoxyd sich finden müsse, als in dem durch spontane Fällung allein erhaltenen.

Analyse des aus Brechweinsteinauflösung mittelst Hydrothionsäure dargestellten Kermes.

Nach Beendigung dieser Analysen hielt ich es nicht für überflüssig, auch noch den Kermes zu analysiren, welcher sich bildet, wenn man Hydrothionsäure in Brechweinsteinauflösung leitet, obwohl derselbe hinreichend als Schwefelantimonhydrat bekannt ist. Es war mir nur darum zu thun, sei es durch einen Versuch mich zu überzeugen, daß darin Schwefel und Antimon in dem Verhältniß von Sb S³ sich finden. Ich erhielt bei dieser Analyse auf 12 Gran Schwefelkupfer und 0,5 Gran in elementarer Form ausgeschiedenen Schwefel = 4,501 Gran Schwefel 12,6 Gran Antimonmetall. Dieses würde geben:

Schwefel	.	.	26,552
Antimon	.	.	<u>73,648</u>
			100.

Im Aderthalbschwefelantimon finden sich 27,12 Procent Schwefel nach der Theorie, was mit vorstehendem Versuche so nahe übereinstimmt, daß über die Constitution dieses Kermes kein Zweifel seyn kann. Den Wassergehalt dieses Kermes habe ich zu verschiedenen Zeiten untersucht aus zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparaten, aber meistens abweichende Verhältnisse erhalten, bald 10, 3, 5 Procent. Dabei war die Farbe nicht merklich verschieden.

Ich habe diesen sogenannten Brechweinsteinkermes mit einer Auflösung von Weinsäure gekocht und in die filtrirte Auflösung einen Strom Hydrothionsäure geleitet. Erst nach einiger Zeit entstand eine schwache Trübung, der auf dem Filter gesammelte Stoff besaß die schöne Farbe des Niederschlages, der aus reiner Antimonauflösung durch Schwefelwasserstoffgas erhalten wird, betrug aber kaum 0,27 Procent.

Verhalten einiger Kermesarten gegen Weinsäure.

Da die vorstehenden Analysen der Kermesarten bei den meisten derselben einen Antimonoxydgehalt ergeben, der aus dem theoretischen Resultate gefolgert wurde, so hielt ich es für zweckmäßig, auch darüber einige direkte Versuche anzustellen, obwohl dieselben auch schon früher von meinem verehrten Freunde Pagenstecher in Bern ähnlich ausgeführt sind. Da der aus Br. Weinstein dargestellte Kermes an Weinsäure wenig oder gar nichts abtritt, wenn er mit einer Auflösung derselben gekocht wird, so mußte nothwendig ein anderes Resultat erhalten werden mit den Kermesarten, welche nach den obigen Analysen Antimonoxyd neben dem Sulfür enthalten. Aus diesen mußte die Weinsäureauflösung Antimonoxyd aufnehmen, und diese darnach schließlich durch Hydrothionsäure Schwefelantimonhydrat fallen lassen. Auf diese Weise behandelt gaben die weinsäurehaltigen Auskochungen der nach der Preuß. Pharmacopoe, nach Gläzel, so wie der nach Düflos durch spontane Präcipitation erhaltenen Kermesarten 20 bis 30 Procent Schwefelantimon durch Hydrothionsäure. Dieses Verhalten und diese bedeutende Menge Schwefelantimon zeigen evident das Vorhandenseyn von Antimonoxyd im Kermes an.

Allgemeine Folgerungen aus den vorstehenden Versuchen.

1) Die vorstehenden Versuche ergeben, daß wenn Schwefelantimon mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, oder wenn Schwefelantimon mit einer wässrigen Auflösung von kohlensaurem Alkali gekocht, oder wenn Schwefelantimon mit ätzender Kalilauge gekocht wird, Kermes entstehen, die sämmtlich Antimonoxyd enthalten, und dabei mehr oder weniger Alkali. Sie bestätigen daher in

dieser Beziehung die Resultate von Buchner's, Pagenstecher's, Robiquet's, Henry's, Biermann's und Gay-Lussac's Versuchen rücksichtlich des Antimonoxydgehalts, und von Biermann's Versuchen rücksichtlich des Alkaligehalts.

2) Die vergleichende Analyse des nach der Preuß. Pharmacopöe bereiteten Kermes mit dem nach derselben Vorschrift bereiteten Kermes, der aber mehrmals ausgekocht worden ist, ergibt, daß der Alkaligehalt durch öfteres Auskochen dem Kermes entzogen werden kann. Die Wirkung des Wassers beim Auskochen beschränkt sich hierauf; denn in dem ausgekochten Kermes finden wir eine nur wenig geringere Menge Antimonoxyd als in dem nicht ausgekochten, und der Verlust, welchen der ausgekochte an Alkaligehalt erleidet, wird relativ durch einen größeren Gehalt von Sulfür ersetzt. Höchst wahrscheinlich rührt es von diesem Antimonoxydgehalt und dem Alkaligehalte her, daß nach Vogel's Versuchen, Wasser mit dem Kermes gekocht, jedesmal Antimonoxyd aufnimmt; denn das Schwefelantimon für sich scheint nicht merklich zersetzt zu werden durch Kochen mit luftfreiem Wasser, selbst nicht bei Zusatz von Weinsäure, wie der oben bemerkte Versuch beweiset, wo Brechweinstein-kermes mit verdünnter Weinsäureauflösung mehre Stunden lang erhitzt wurde.

3) Wird der Kermes bereitet durch eine wäßrige Auflösung von kohlensaurem Alkali, so enthält er weniger Antimonoxyd, als wenn er durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bereitet wird. Dieses ergibt deutlich die Vergleichung zwischen dem nach der Preuß. Pharmacopöe bereiteten und dem nach Elüzet dargestellten Kermes. Noch weit bedeutender aber wird der Antimonoxyd- und der Alkaligehalt im Kermes, wenn man denselben durch Behandeln des Schwefelantimons mit wäßrigem kausischen Alkali darstellt;

das Antimonoxyd beträgt dann mehr als das Doppelte des nach den beiden ersten Methoden im Kermes sich findenden.

Dieses Verhalten steht ganz im Einklang mit der Natur der Stoffe und entspricht auch den Versuchen, welche Berzelius über das Verhalten des Schwefelantimon zum äzendem und kohlensaurem Alkali angestellt hat, auf nassem wie auf trockenem Wege. Wenn Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali geglüht wird, so resultiren unter Austreibung von Kohlensäure, Einfachschwefelkalium, Schwefelantimon und Antimonoxyd und Alkali, durch starkes Glühen wird das Antimonoxyd-Kali in antimonigsaures Kali und Metall zerlegt. Wenn Schwefelantimon mit wäßrigem kaustischen Kali gekocht wird, so entsteht eine Auflösung von Schwefelantimon und Schwefelkalium und Antimonoxyd-Alkali, wobei ein Crocus metallorum sich abscheidet, der viel Antimonoxyd-Kali enthält. Wird kohlensaures Alkali auf nassem Wege angewandt, so bildet sich vermöge der hindernden Wirkung der Kohlensäure und deren Anziehung zum Kali nicht so viel Antimonoxyd-Kali, als bei Anwendung von äzendem Kali, und folglich auch ein geringerer Alkaligehalt im Kermes. Diesen Einfluß der Kohlensäure finden wir auch in den Resultaten der Analysen des Kermes, wenn derselbe auf nassem Wege mit basischem, oder wenn er mit neutralen kohlensauren Alkali dargestellt worden ist, in welchem letztern Falle nur Spuren von Alkali im Kermes sich finden. In diesem verschiedenen Verhalten der Einwirkung des äzendem und kohlensauren Alkali, im nassen oder trockenem Wege, auf das Schwefelantimon, liegen die großen Unterschiede, welche die Kermesarten, die nach diesen verschiedenen Methoden bereitet sind, darbieten, und darin ohne Zweifel der Grund, warum der nach Eläzel's Methode bereitete Kermes Vorzüge verdient, vor dem durch Schmelzen mit Alkali bereiteten und vor dem durch Rothen

mit Aetzkali und Zersetzen der Auflösung mit Kohlensäure, nach Hensmans dargestellt, wo nothwendiger Weise neben dem Schwefelantimon auch die Antimonoxyd, Alkali-Verbindung, die hier durch den Ueberschuß des kausischen Kali aufgelöst war, um so mehr parriell zersetzt sich abscheiden muß, wie der Alkaliüberschuß gesättigt wird durch die Kohlensäure.

4) Selbst bei dem Kermes, der nach Düflos dargestellt wird, durch Reduciren des Schwefelantimon, Natriumschwefelsalzes mit Antimonmetall, enthält der Kermes, welcher aus der kochenden Auflösung sich abscheidet, durch spontane Fällung, Antimonoxyd und etwas Alkali. Es scheint demnach, daß auch bei diesem Verfahren die Wirkung des Antimons nicht bloß auf die einfache Reducirung des Metall-Sulfurides zu Sulfür sich beschränkt, sondern auch auf das Schwefelnatrium sich bezieht. Der Niederschlag dagegen, welcher in der bei dieser Operation erhaltener Lauge nach Abfiltriren des spontanen Niederschlages durch Säure erhalten wird, ist reines Schwefelantimonhydrat.

5) Soll nach Düflos demnach ein reines Schwefelantimonhydrat dargestellt werden, so ist die von demselben gegebene Vorschrift allerdings beizubehalten, aber mit der Modification, daß die Lauge erst von dem spontanen Niederschlage getrennt und nur der durch Zersetzung derselben, durch Zusatz von Schwefelsäure, entstehende Niederschlag allein genommen werde. Der Niederschlag stellt dann dieselbe Verbindung dar, wie der durch Fälln einer Brechweinsteinauflösung mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene Kermes. Die Düflos'sche Methode hat gegen die letztere insofern Vorzüge, als das aus Brechweinstein dargestellte Schwefelantimonhydrat sehr oft, wenn nicht sorgfältig ausgewaschen wurde, etwas Weinstein enthält, den man unter der Loupe in kleinen Krystallen darin entdecken kann, und der sich

auch bald zu erkennen giebt, wenn man eine Probe eines solchen Kermes in einem Glasröhrchen erhitzt, wo ein Dunst auftritt, der nach Brenzweinsteinssäure riecht.

6) Was den Wassergehalt des Kermes betrifft, so verdient auch dieser Gegenstand eben sowohl in therapeutischer als in chemischer Hinsicht große Aufmerksamkeit; in chemischer Hinsicht ob ein wirkliches Antimon-sulfürhydrat existire, und in therapeutischer kann es nicht gleichgültig seyn, ob dieses Arzneymittel viel oder wenig Wasser enthält, und dadurch in seiner Wirkung ungleich werde. Was den Niederschlag aus Brechweinstein betrifft, so wie den nach Düllos durch Præcipitation mit Säuren entstehenden Niederschlag, so enthält derselbe allerdings Wasser, aber in einer zu geringen und in zu veränderlichen Proportionen, um ein wahres Hydrat zu bilden. Ich glaube, daß meine Analysen hierüber keinen Zweifel lassen. Berzelius hat dieselbe Meinung aufgestellt, sie folgt auch aus den Versuchen von Phillips (Annals of Philos. N. S. IX. 378) und denen von Gay-Lussac (Annales de Chim. et de Phys. XLII 98; dieses Archiv XXXV. 236). Dieser Niederschlag ist daher als ein höchst fein zertheiltes Antimon-sulfür zu betrachten. Was den Kermes betrifft, welcher durch Alkalis dargestellt wird, so ist bei diesem, wenn er in derselben Temperatur getrocknet wurde, wie der Niederschlag aus Brechweinstein, ein bedeutender Wassergehalt vorhanden. Aber auch hier finden wir nach den verschiedenen Methoden wechselnde Verhältnisse von 5 — 10 Procent. Es scheint dieser Kermes das Wasser mehr zurück zu halten, wie das reine Antimon-sulfürhydrat, denn, wie ich mich durch einen Versuch überzeugt habe, enthält dieser Kermes, nach der Preuß. Pharmacopoe bereitet, und im Wasserdampfbafe getrocknet, wo ein Zeitpunkt eintritt, wo er keinen fernern Verlust erleidet, stets noch obige Menge Wasser, die er

erst bei höheren Temperaturen verliert, während der Brechweinsteinfermes unter denselben Umständen weniger Wasser enthält; es scheint demnach das Wasser in der That in andern Verhältnissen gebunden zu seyn im officinellen Kermes, wie im Brechweinsteinfermes, obwohl in dem officinellen Kermes die Proportionen zu wechselnd vorkommen, um eine feste chemisch bestimmte Hydratstufe anzuzeigen.

7) Es ist unzweifelhaft, daß der Niederschlag aus Brechweinsteinauflösung eine stöchiometrische Verbindung von Schwefel und Antimon, ein wahres Antimonisulfür ist; daß die Bestandtheile des officinellen Kermes sind Antimonisulfür, Antimonoxyd und Alkali. Sind diese Stoffe aber in einem stöchiometrischen Verhältnisse in letzterem verbunden? Wenn man zur Darstellung des officinellen Kermes ein und dasselbe Verfahren befolgt, stets dieselben Umstände beim Auswaschen, Trocknen u. s. w. beobachtet, so wird man ohne Zweifel ein Präparat erhalten müssen, was sich stets gleich zusammengesetzt erweist. Aber, wie es deutlich aus meinen Untersuchungen hervorgeht, die verschiedenen Methoden geben ein höchst abweichendes Produkt, und ein und dieselbe Methode, wenn das Auswaschen bei verschiedenen Umständen statt fand, wie die Vergleichung der Analysen des nach der Preuß. Pharmacopoe bereiteten Kermes ergeben und desselben Kermes, wenn er anhaltend und oft ausgewaschen wurde.

Erscheint nun der officinelle Kermes in seiner ursprünglichen Gestalt als eine Mischung oder ein Gemenge von Antimonisulfür mit Antimonoxyd-Kali, so erleidet er die ersten Modificationen durch das Auswaschen, indem dem Antimonoxydkali Alkali entzogen wird, welches endlich bei hinreichend fortgesetzten Auswaschen ganz aus dem Präparat verschwinden dürfte; dann weiter hierdurch eine Aenderung

seines Verhältnisses in dem Gehalt von Antimonulfür und Antimonoxyd.

In dem nach der Preussischen Pharmacopoe bereiteten Kermes finden wir gegen 22 Procent Antimonoxyd; eine fast gleiche Menge in dem nach der Oestreichischen Pharmacopoe dargestellten (nach Biermann's Versuchen); indem nach Elüzet dargestellten gegen 20 Procent; in dem Kermes nach Hensmans Methode gegen 30 — 48 Procent, je nach der Darstellung; in dem spontanen Niederschlag nach Düflos gegen 27 Procent. Die Resultate meiner Analyse dieses letztern stimmen genau mit den Versuchen Henry's überein, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	Kermes mit dem neutralen Carbonat von Natron auf nassem Wege bereitet, nach Henry's Analyse.	Kermes auf nassem Wege nach Düflos mittelst spontaner Präcipitation bereitet, nach meiner Analyse.
Antimonulfür	64,9	62,449
Antimonoxyd	26,5	26,672
Natron . . .	Spuren	1,812
Wasser . . .	9,5	8,800
	<hr/> 1,000	<hr/> 99,733.

Sehen wir hier von dem Alkaligehalt ab, so finden wir, daß dieser Kermes eine Mischung hat, die entsprechen wird 2 Atomen Antimonulfür, 1 Atom Antimonoxyd, 6 Atomen Wasser. Das Resultat dieser Theorie giebt folgende Verhältnisse:

2 At. Antimonulfür	.	63,137
1 — Antimonoxyd	.	27,252
6 — Wasser	.	9,611
1		<hr/> 100.

Die Analyse des Kermes der Oestreichischen Pharmacopoe giebt aber nach Biermann 5 Atome Antimonulfür,

2 Atome Antimonoxyd, 1 Atom Natron und 15 Atomen Wasser. Bei der Analyse des Kermes nach der Preuß. Pharmacopoe finden wir ein wenig geringeres Verhältniß von Antimonsulfür, bei dem nach Hensmans aber dargestellten ist dieses Verhältniß um ein sehr bedeutendes geringer.

Der Kermes nach der Preuß. Pharmacopoe, welcher oft ausgewaschen ist, zeigt eine scharfe Uebereinstimmung mit dem Kermes nach der Methode von Elzjel. Dieses ist auch natürlich, denn das öftere Auswaschen des ersten verringert den Alkaligehalt, und das Wasser wirkt hier daselbe, freilich auf andere Art, als was die Kohlensäure hemmend bei dem letztern bewirkt. Dieses Resultat scheint für die Theorie der Kermesbildung zu sprechen, die Naab aufgestellt hat, und die bereits im XXXV Bande S. 278 dieses Archivs mitgetheilt wurde.

Es geht deutlich aus dem Vorstehenden hervor, daß der officinelle Kermes entweder als ein Oxydsulfür (Schwefelantimon, Antimonoxyd) oder als ein Schwefelantimon, Antimonoxydalkali zu betrachten sey, alles in wechselnden Verhältnissen, je nach der Bereitung, und daß ein gewisses Verhältniß Wasser damit verbunden ist. Daß der Wassergehalt dieses Präparats aber variirt, zeigt die Quantität Wasser, die aus Gay-Lussac's, Henry's, Biermann's und meinen Versuchen folgt, aber abweicht von der von Wucher bestimmten Menge, der 20 Procent Wasser angiebt, wovon 15 hygroskopisch und 5 chemisch gebunden seyn sollen.

8) Welcher Kermes nun soll officinell seyn? Die Beantwortung dieser Frage dürfte so schwierig nicht seyn. Wenn bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Alkalien stets Antimonoxyd, Kali sich bildet, und dieses Verfahren ur-

sprünglich zur Darstellung des Kermes angewandt wurde, so kann nicht davon die Rede seyn, ein Präparat statt dessen zu nehmen, welches ganz anders zusammengesetzt ist, nämlich den Kermes aus Brechweinstein oder denjenigen, welcher nach Auflösung erhalten wird, wenn man die Lauge nach Absonderung des spontanen Niederschlages mit einer Säure fällt. Diese beiden letzten Präparate sind nur fein zertheiltes Antimonulfür mit geringen wechselnden Wassergehalten. Auch ist ein solches Präparat, so viel ich weiß, noch nicht officinell gewesen. Die medicinischen Erfahrungen beziehen sich bisher auf ein Präparat, welches Schwefelantimon mit Antimonoxyd, Kali in wechselnden Verhältnissen enthält.

9) Es kommt ferner darauf an, zu untersuchen, welcher Kermes entspricht den medicinischen Ansprüchen am meisten, ein Kermes mit vielem oder mit wenigem Antimonoxydgehalte. Hierüber können, genau genommen, nur vergleichende ärztliche Beobachtungen, mit diesen verschiedenen Präparaten angestellt, allein entscheiden. Indessen dürfte man wohl annehmen, daß ein Kermes mit wenigerem Gehalt an Antimonoxyde in ärztlicher Beziehung Vorzüge verdienen dürfte, und auch mit dem ursprünglichen Präparate am meisten übereinstimme. Dieses angenommen, dürfte die Methode nach *Hensman*, welche einen Kermes mit so großem Antimonoxydgehalt zu erkennen giebt, für die Praxis nicht in Betracht kommen. Die Darstellung des Kermes mit kauftischen Alkalien auf nassem Wege wäre also für das officinelle Präparat nicht anzurathen.

Es bleiben uns noch übrig die Darstellungen des Kermes mit kohlensauren Alkalien auf nassem und auf trockenem Wege. Es werden auf diesen Wegen zwar verschieden zusammengesetzte Präparate erhalten, wenn man aber er-

wägt, daß der Kermes stets in sehr kleinen Gaben als Arzneimittel angewendet wird, so wird die Differenz in der Mischung dieses Präparates, auf nassem oder auf trockenem Wege bereitet, von ihrer Bedeutung ohne Zweifel etwas verlieren. Demohngeachtet kann es nicht entgehen, daß, wenn man die Vorgänge erwägt, die bei der Darstellung dieses Präparates auf nassem oder auf trockenem Wege statt finden, auf letzterem ein Präparat erhalten wird, welches bei wiederholten Bereitungen weniger gleichförmig ausfallen muß, als wenn die Bereitung auf nassem Wege geschah, weil der modificirende Einfluß, welchen die Hitze beim Schmelzen des Schwefelantimons mit kohlensaurem Alkali auf die Beschaffenheit des zurückbleibenden Hepars ausübt, wodurch dieser mehr oder weniger Antimonoxyd, Kali, antimonigsaures Alkali und Antimonmetall enthalten kann, auch nachher auf die Mischung des Kermes sich erstrecken wird. Dieses ist in einem viel geringeren Grade aber der Fall bei der Einwirkung des kohlensauren Alkali auf das Schwefelantimon auf nassem Wege.

Wenn wir dieses berücksichtigen, so dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß die Darstellung des Kermes nach Glüzel's Methode diejenige ist, welche ein Produkt liefert, das vorzugsweise vor dem der übrigen Methoden in den Arzneyschatz aufgenommen werden dürfte. Dasselbe läßt sich von dem Kermes der Duflos'schen Methode sagen, sofern man das Produkt darunter begreift, welches nach dieser Methode erhalten wird, wenn man die Auskochen des Schwefelsalzes mit dem Metall sofort mit Säure versetzt, ohne den spontanen Niederschlag zu sonbern, so daß man ein Produkt erhält, in welchen der spontane Niederschlag mit dem durch Säuren sich abscheidenden gemischt enthalten ist.

Dieses Resultat vorstehender Betrachtung folgt unmittelbar aus den Versuchen, und ich glaube, daß dasselbe wohl geeignet seyn dürfte, Aufmerksamkeit zu verdienen bei den gesetzlichen Bestimmungen über die Darstellung des Kermes.

10) Schließlich füge ich noch einige Bemerkungen bei über die Farbe dieser verschiedenen Kermesarten und einige andere Notizen, die Analyse betreffend. Das durch Fällen des Brechweinsteins dargestellte Antimon-sulfuridhydrat hat eine gesättigt lebhaft rothe Farbe, und ist dunkler als des reinen Schwefelantimonhydrats, welches durch Fällen des Schwefelsalzes nach Duflos erhalten wird. Dieses ist mehr ins gelblich-rothe geneigt, wie Goldschwefel. Der Kermes, welcher nach Duflos erhalten wird, durch gleichzeitige spontane und durch Zusatz von Säure bewirkte Fällung ist dem vorigen ähnlich, aber weniger lebhaft roth, mehr ins gelblich-rothe. Derjenige, welcher durch spontane Fällung entsteht, zieht sich mehr ins hellbräunlichgelbe, oder er ist mehr graulich und hat eine schmutzige Farbe. Derjenige, welcher nach Hensmans entsteht durch spontane Fällung, hat eine mehr bräunlichgraue Farbe und überhaupt ein mißfarbiges Ansehen, auch findet man bei nicht sorgfältiger Vereitung Spuren von schwarzen Schwefelantimon dabei; so wie in dem spontanen Präparate nach Duflos auch Spuren von Antimonmetall. auf dieselbe Weise sich einschleichen können. Der nach Hensmans durch Fällen mit Kohlensäure erhaltene Kermes hat dagegen eine bessere Farbe, fällt mehr ins hellbräunliche mit weniger Gelb, und erscheint dunkler als der nach Duflos durch gleichzeitig spontane und durch Säuren bewirkte Fällung erhalten. Diesem zweiten Kermes nach Hensmans ist auch derjenige an Farbe fast ganz gleich, welcher nach der Preuß. Pharmacopoe erhalten wird. Diese letzten Kermesarten sind bräunlich mit hervorstechendem Gelb, wie manche dunkle Ocherarten.

Der nach Elzjel's Methode bereitete Kermes unterscheidet sich aber auffallend durch seine Farbe. Dieser besitzt eine wahre Kermesbraune Farbe und gleicht manchem gepulverten Eisenoxyde in seiner dunkleren Farbe sehr. Wenn man die Farben dieser verschiedenen Kermesarten vergleicht, so wird man in der That die meisten derselben schon an ihrer Farbe erkennen können.

Daß in nach gewissen Methoden bereiteten Kermesarten Spuren von Arsenik enthalten sind, wenn das Schwefelantimon arsenikhaltig war, ist keine Frage, ich habe bei diesen Analysen aber keine Rücksicht darauf genommen, obwohl ich bei manchen aber sehr unbedeutende Spuren von Arsenik fand.

11) Ich habe die Bestimmung des Antimongehalts bei den vorstehenden Analysen durch einfache galvanische Kette mittelst einer Zinkstange vorgezogen. Es versteht sich von selbst, daß der Zink rein seyn muß; man muß aber auch darauf sehen, daß die Zinkstange möglichst dicht, außen glatt und nicht porös sey, oder das Formrändchen an der Länge der Stange stehen bleiben, die durch die Säure oft aufgelöst werden, zwischen das sich niederschlagende Antimonmetallpulver fallen und so umhüllt werden können, daß sie sich nicht auflösen, sondern theils als Metallstückchen, theils als Dryd das Antimonpulver verunreinigen und das Resultat unsicher machen. Es ist deshalb zu rathe, in der Antimonauflösung auch einen hinlänglichen Säureüberschuß zu erhalten.

12) Aus den Beobachtungen von Robiquet ist bekannt, daß der Kermes beim Erhitzen in einem Retortchen Wasser giebt, welches Spuren von Ammoniak enthält. Auch ich habe bei meinen Versuchen dieses einigemal beob-

rigt gefunden. Ueber die Entstehung dieses Ammoniakgehaltes kann ich mir keine genügende Auskunft geben. Ich werde aber einige Beobachtungen mittheilen, die vielleicht damit in Verbindung stehen.

Eine Auflösung von Kermes in kochender Salzsäure, die nachher mit Ammoniak gesättigt, und der darauf, um sie wieder etwas sauer zu machen, Salpetersäure zugesetzt worden war, brachte ich mit einer Zinkstange in Verbindung. Nachdem schon etwas Antimonmetall sich ausgeschieden hatte, war ich erstaunt über den ausnehmenden Geruch nach bitteren Mandeln, welchen die Flüssigkeit verbreitete; dieser trat so bedeutend auf, daß ich die Flüssigkeit auf einen Blausäuregehalt prüfte, aber keine Spur eines solchen entdecken konnte. Als alles Antimon ausgefällt worden war, sammelte ich dasselbe auf einem Filter, es war der bemerkte Geruch noch immer vorhanden; ja selbst das Metall, nachdem ich solches in mäßiger Wärme von anhängender Feuchtigkeit befreit, dunstete noch immer denselben Geruch aus. Bei Anstellung dieses Versuches, ohne Zusatz von Salpetersäure, habe ich diesen Geruch nicht bemerkt. Wenn ich das auf obige Weise aus Kermes abgeschiedene Antimonmetall mit kauftischer Kaliflüssigkeit kochte, so entwickelte sich anhaltend ein eigenthümlicher Geruch, der auffallend bituminös war.
