

3) Untersuchung der Faeces eines durch Muttermilch genährten Kindes von 6 Tagen.

Die Faeces sind breiartig, gelb, riechen stark nach saurer Milch. Mit Wasser angerührt, zeigen sie unter dem Mikroskop eine Menge Fettkügelchen, aber nicht deutlich zu erkennende Epiteliumzellen, dagegen der Hauptmasse nach eine Substanz, die dem geronnenen Eiweiß oder Käsestoff gleicht. Beim Abdampfen schmilzt die ganze Masse in der großen Menge Fett, welche sie enthält. Aether zieht dieses Fett aus, das fester als Butter ist, aber kein Cholesterin enthält, denn es verseift sich vollkommen. Aus den mit Aether ausgezogenen Faeces zog Alkohol oder verdünnter Alkohol keine extractive Materie, sondern, besonders der mit etwas Schwefelsäure angesäuerte, Gallenfarbstoff.

In 100 bestanden die trocknen Faeces aus:

Fett.....	52,00
Gallenfarbstoff, der an Aether eine nicht geringe Menge grüngefärbtes Fett abgiebt ...	16,00
Coagulirten Käsestoff und Schleim	18,00

Der große Verlust ist einer hartnäckig zurückgehaltenen Menge Feuchtigkeit zuzuschreiben.



Practische Bemerkungen über den officinellen Kermes und Goldschwefel;

von

Franz Jahn,

Apotheker und Kreisdirector des Vereins in Meiningen.

I.

Viele meiner Collegen haben mir mitgetheilt, daß man im Verfolg der Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe

(durch Schmelzen einer Mischung von Spießglanzmetall, Schwefel und trockenem kohlensaurem Natron und wiederholten Auskochen dieser Hepar — wobei es mir schon vorgekommen ist, daß Einige die Bezeichnung: *Stibium venale* für käufliches Schwefel-Spießglanz genommen haben) eine allzugeringe Ausbeute an Kermes erhalte, welche durch den etwas hochgestellten Preis in der Taxe — 1 Drachme zu 6 Silbergr. — keinesweges vergütet werde. Es ist auch bei mir schon vorgekommen, daß die Menge des Products im Verfolg ein und derselben Vorschrift verschieden war und ich habe anfänglich diese Verschiedenheit einem verschieden stark eingehaltenen Punkte der Schmelzung der Mischung, wobei in einigen Fällen (doch ohne daß von mir die Veranlassung erforscht worden ist, welche dieser Erscheinung zu Grunde liegt) eine Ausscheidung von sehr viel Spießglanzmetallkugeln in der Hepar, trotz dem daß das verwendete Spießglanz aufs feinste gepulvert und innig mit den übrigen Substanzen gemengt worden war, beobachtet wurde, zugeschrieben, ich habe mich aber überzeugt, daß letzteres keinesweges die Ursache der geringen Ausbeute gewesen sein kann, sondern daß diese bloß dem wechselnden Trockenheitsverhältniß des zur Mischung zu verwendenden kohlensauren Natrons anheimzustellen ist.

Bekanntlich bewirkt man letzteres, indem die etwas zerkleinerten Krystalle an einem trocknen Orte so lange ausgebreitet werden, bis sie zu einem völlig trocknen Pulver zerfallen sind. Wenn aber das Natron in ziemlich klein zerstückeltem Zustande in der angezeigten Weise behandelt wird, so sieht es oft ganz weiß aus und erscheint verwittert in Pulver verwandelt — dessenungeachtet ist es noch nicht gehörig getrocknet sondern es ver-

liert noch beim Erhitzen, indem es schon in gelinder Wärme noch in seinem Krystallwasser zu unvollkommener Schmelzung kommt, eine beträchtliche Menge von Wasser. 7 Unzen in solcher Weise anscheinend gehörig getrocknetes kohlensaures Natron verloren aber beim ferneren Austrocknen in einem eisernen Tiegel, wobei fast bis zum Glühen erhitzt wurde, noch so viel an Gewicht, daß nur noch 4 Unzen zurückblieben.

Während man nun in zwei vorhergehenden Arbeiten aus einer in dem Verhältniß, wie es die Pharmakopöe vorschreibt, und in derselben Quantität zusammengesetzten Mischung mit dem erwähnten für trocken gehaltenen kohlensauren Natron jedesmal nur etwas mehr als 3 Drachmen Kermes (also aus 8 Unzen metallischen Spießglanzes) erhalten hatte, lieferte eine mit in der angegebenen Weise völlig entwässerten Natron bereitete Hepar, in welcher beim Zerstoßen nichtsdestoweniger eine beträchtliche Menge von ausgeschiedenem Metall beobachtet wurde, sogleich beim ersten Auskochen schon eine Quantität von 10 Drachmen sehr schön braunroth gefärbten Kermes, so daß in 3 Mal wiederholten Auskochungen mit ersterem zusammen 23 Drachmen erhalten wurden. Es hätte aus dieser Hepar indessen immer noch mehr Kermes erhalten werden können, wenn das Auskochen noch ferner fortgesetzt worden wäre, allein theils hatte man in diesen Arbeiten schon ein für mehrere Jahre ausreichendes Quantum von diesem in hiesiger Gegend nicht allzugeschätzten Arzneimittel erhalten, theils zweifelte man, weil nämlich der in letzten Abkochungen erhaltene Kermes ein ziemlich aufgequollenes Ansehn und eine mehr gelbbraune Farbe besaß, so daß er auch ungleich schwieriger als der erste ausgewaschen werden konnte. ~~ob~~ Dieser zuletzt erhaltene

wirklich oxydhaltiger Kermes sei. Als aber derselbe, nachdem er etwas abgetrocknet war (welches allerdings auch längere Zeit als bei dem zuerst erhaltenen erforderte) noch halbfeucht mit heißem Wasser wieder angerührt und nun, aufs Filter gebracht, wiederholt mit Wasser ausgesüßt worden war, bot er nicht mehr das aufgequollene Ansehn dar und es entwickelte sich daraus nicht, wie man vermuthet hatte, Schwefelwasserstoffgeruch beim Uebergießen des getrockneten Kermes mit wässriger Weinsteinsäure, sondern er erwies sich im Gegentheil durch die starke gelbrothe Fällung, welche das damit gekochte und wieder abfiltrirte weinsaure Wasser durch Schwefelwasserstoffwasser erlitt, als *ebenso stark oxydhaltig*, als der bei erster Abkochung erhaltene mehr dunkelbraun gefärbte und ebenso behandelte Kermes.

Nach dieser Erfahrung glaube ich also, daß die in der genannten Pharmakopöe gegebene Vorschrift zur Bereitung des Kermes nichts zu wünschen übrig läßt, wenn nur *vollkommen trocknes* kohlensaures Natron dabei in Anwendung gebracht wird.

2.

In einigen pharmaceutischen Zeitschriften ist ferner schon die Rede davon gewesen, daß man (im Verfolg der Vorschrift derselben Pharmakopöe — aus Schlippe-schen Salz) mitunter sehr feurig roth, mitunter aber auch fast braun wie Kermes gefärbten *Goldschwefel* erhalte und ich habe mich bestrebt, da ein gleicher Fall wie der letztbeschriebene bei mir, angeblich im genauen Verfolg dieser Vorschrift vorgekommen ist und dazu noch ein stark oxydhaltiges Product gewonnen wurde, die Veranlassung zu diesem abweichenden Resultate zu ergründen.

Veranlaßt durch die sich später als ungegründet erwiesene Vermuthung, als ob durch längeres oder kürzeres Schmelzen des vorgeschriebenen Gemenges von kohlensaurem Natron, Schwefel, Schwefelspießglanz und Kohle verschiedener Einfluß auf die zu erlangenden Krystalle des Schlippe'schen Salzes und den daraus zu fällenden Goldschwefel sich geltend mache, habe ich solche Mischungen in verschiedener Weise in Fluß gebracht und darin erhalten.

Wenn man nun auch fand, daß hierdurch, das Schmelzen mag längere oder kürzere Zeit hindurch betrieben werden, jederzeit Schlippe'sches Salz gewonnen wird, so fällt doch die ganze Quantität desselben, je nach den verschiedenen Hitzgraden, wegen der nebenbei entstehenden Producte, ganz verschieden aus, ja in einigen näher zu beschreibenden Fällen erhält man neben Schlippe'schem Salz ganz andere Krystalle. Bei gehöriger Vorsicht kann man aber aus jeder Hepar einen gänzlich von Einfach-Schwefelintimon *) freien Goldschwefel erhalten. Der Oxydgehalt des Goldschwefels ist ebenfalls nur Folge von unachtsamer Behandlung, wie sich aus Folgendem ergeben wird.

Nach dem erwähnten Dispensatorium soll die vorgeschriebene Mischung bei mäßigem Feuer in Fluß gebracht werden und man erhält, wenn man den Zeitpunkt richtig einhält, in welchem die Masse ruhig zu fließen anfängt und nicht bedeutend mehr aufwallt, aus einer solchen Hepar, in welcher die letzten Antheile von Kohle noch nicht völlig verbrannt sind, die größte Menge von Schlippe'schem Salze. Treibt man aber, wie man jenen Begriff des Flüssigmachens verstehen könnte,

*) welches die Ursache der braunen Farbe des Goldschwefels ist.

die Erhitzung weiter, bis dahin, wo dieses Aufwallen ganz nachläßt und keine brennbaren Dämpfe von Kohlenoxydgas mehr entweichen, in welchem Falle dann die Hepar ziemlich leicht und ruhig fließt, so erhält man aus dieser Hepar schon eine verhältnißmäßig geringere Menge von Schlippe'schem Salze und es erscheint beim Erkalten der Lauge aus einer solchen Hepar eine ziemlich beträchtliche Menge von Einfach-Schwefelantimon als braunrother Absatz in der Flüssigkeit.

Wird die Erhitzung und Schmelzung der Hepar noch weiter getrieben (derselbe Fall, wenn auch langsamer, tritt ein, wenn der Tiegel möglichst bedeckt gehalten wird — was aber wegen des nöthigen Umrührens der periodisch aufschäumenden Masse nicht vollkommen eingehalten werden kann) so sprühen jetzt weißleuchtende Funken von verbrennendem Antimonmetall hervor.

Dieses Funkensprühen hat die Bildung von Antimonoxyd zur Folge, welches sich als weißer Rauch am oberen Theile des Tiegels und der Bedeckung anlegt. Nebenbei entwickeln sich Dämpfe von schweflicher Säure — eine Ausscheidung von Antimonmetallkörnern ist aber weder in einer solchen, noch in einer kürzern Zeit erhitzten oder in Fluß erhaltenen Hepar von mir bemerkt worden.

Aus einer in letzter Weise behandelten Hepar erhält man beim Auskochen einer Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten fast gallertartig erstarrt und man muß sie noch mit vielem Wasser verdünnen, um sie vom ausgeschiedenen Einfach-Schwefelantimon abfiltriren und zum Krystallisirpunct, bei welchem sich wiederholt eine große Menge von solchen Kremes absetzt, verdampfen

zu können. Die Menge der somit erhaltenen Krystalle ist aber noch unbedeutender, als in der letztbeschriebenen Schmelzung, unter ihnen habe ich merkwürdiger Weise, aber erklärbar durch die Oxydation eines Antheils Schwefelnatriums, einige Glaubersalzkrysalte, welche sich als solche schon durch ihr leichtes Verwittern zu erkennen geben, bemerkt.

Wenn sich nun hieraus ergibt, daß die Menge des Schlippe'schen Salzes durch zu weit getriebenes Schmelzen der Hepar abnimmt und sich eine immer beträchtlichere Menge von Einfach-Schwefelantimon bildet, so muß dies Folge davon sein, daß sich, worauf schon Duflos aufmerksam gemacht und eine größere Menge von Schwefel zu nehmen oder die Lauge später zuzusetzen vorgeschlagen hat, ein Theil des in die Mischung gehörigen Schwefels verflüchtigt; aber wie aus der Bildung der nicht unbeträchtlichen Menge von Antimonoxyd, wenn man die Hepar sehr lange in Fluß erhält, hervorgeht (von welchem man zwar keine Spur in den beim Erkalten der Lauge entstehenden Absätzen antrifft, wenn es vielleicht auch zum Theil in anderer Verbindung in dem in Wasser unlöslichen Theil der Hepar zurückbleibt), dieses Antimonoxyd wird, wenn Wasser hinzukömmt, nicht wohl ohne Einwirkung auf das in der Mischung befindliche Schwefelnatrium bleiben, sondern es wird sich daraus jedenfalls Einfach-Schwefelantimon und Natron in größeren oder kleineren Mengen bilden. Es läßt sich somit der sehr starke Absatz aus einer solchen Lauge, herbeigeführt durch die Auflösung von Einfach-Schwefelantimon in diesem Natron und in dem noch übrigen Schlippe'schen Salze, und die geringe Ausbeute an letzterem erklären.

Andere Krystalle neben Schlippe'schem Salze, von

welchen ich oben sprach, erhält man ferner noch, wenn man die Mischung, wie sie die Preufs. Pharmakopöe vorschreibt, nur unvollkommen erhitzt und nicht ordentlich zum Flusse kommen läßt, und zwar so, daß die Masse nur bis zum starken Zusammenbacken gelangt. Man mag sie in einem bedeckten oder unbedeckten Tiegel in der angegebenen Weise behandeln, so erhält man, wenn diese Hepar aus dem Feuer genommen wird, eine, durch die in großer Menge und unzersetzt noch vorhandene Kohle, schwarzgefärbte Masse. Wird dieselbe im feingepulverten Zustande mit Wasser digerirt, oder wird sie damit ausgekocht, so erhält man eine nur wenig gefärbte durchs Filter laufende Flüssigkeit (welche aber ebenfalls beim Erkalten schon Kermes absetzt); diese Flüssigkeit reagirt alkalisch, mit Schwefelsäure zerlegt, entbindet sich aus ihr, wie sich aus dem starken Aufschäumen im Verhältniß zu der geringen Menge des niederfallenden Goldschwefels ergibt, neben Schwefelwasserstoff eine noch größere Menge von Kohlensäuregas — es ist also noch kohlensaures Natron vorhanden, aber es hat sich schon Schlippe'sches Salz (die Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium) gebildet. Verdunstet man nach dem Absetzen des Kermes die Flüssigkeit zum Krystallpunct, so erhält man, je nach der Dauer des Schmelzens, eine krümlige undeutlich krystallinische Masse und ein in feinen Nadeln anschliessendes Salz, oder wenn man etwas länger schmilzt, schon mehr deutlich auskrystallisirtes Schlippe'sches Salz und Krystalle von der Form des Glaubersalzes, welche letzteren, so wie die in feinen Nadeln angeschossenen Krystalle, auch dem größten Theile nach aus schwefelsaurem Natron bestehen (weil ihre Auflösung durch

salpetersauren Baryt stark getrübt wird*) und sie an der Luft bald verwittern), aber Schlippe'sches Salz (weil ihre Auflösung durch Säure zerlegt, Goldschwefel fallen läßt) und unterschwefligsaures Natron beigemengt enthalten. An der vorhin beschriebenen krümlichen Krystallform des nebenbei krystallisirenden Schlippe'schen Salzes ist das vorhandene kohlensaure, jedenfalls auch eingemengtes unterschwefligsaures Natron Schuld, daß sich aber letzteres wirklich bilde, geht daraus hervor, daß die Auflösung dieser glaubersalzähnlichen Krystalle mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt (unter Braunfärbung dieses letzteren — indem sich durch das vorhandene Schlippe'sche Salz Schwefelblei und Schwefelantimon bilden), wenn jetzt die Flüssigkeit abfiltrirt wird, beim Vermischen und Erwärmen mit Salzsäure Geruch nach schwefliger Säure entwickelt und Schwefel fallen läßt — der anderweitigen Reactionen hier nicht besonders noch zu gedenken. Es kann deshalb über die Anwesenheit der unterschwefligen Säure in diesem Salze kein Zweifel sein, und es bestehen demnach diese in 4facher Weise zusammengesetzten Krystalle aus schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natron, Schwefelnatrium und Schwefelantimon.

Es ist nun aber bekanntlich angenommen worden, daß der beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron, Schwefelantimon, Schwefel und Kohle durch Verbindung des Schwefels mit dem Natrium freiwerdende Sauerstoff sofort sich auf die Kohle wirft und als Kohlensäure entweicht, ohne daß sich Antimonoxyd oder

*) und der Niederschlag in Salpetersäure nicht völlig wieder löslich ist.

eine andere oxydirte Substanz in der Mischung bildet. Das durch den im Ueberschuß anwesenden Schwefel gebildete Dreifach-Schwefelnatrium verbindet sich alsdann, indem es an das vorhandene Einfach-Schwefelantimon seine 2 Atome Schwefel abtritt, mit diesem Dreifach-Schwefelantimon zu den Bestandtheilen des Schlippe'schen Salzes. Diese Theorie genügt völlig zur Erklärung der Entstehung dieses Doppelsalzes, allein gewiß wirft sich, wie sich aus der Bildung von Schwefelsäure und unterschwefligtsaurem Salze ergibt, (das zur Arbeit verwendete kohlenaure Natron war ganz frei von Glaubersalz!) der freiwerdende Sauerstoff des zu Natrium gewordenen Natrons zu Anfang des Processes auf den vorhandenen Schwefel, ebenso wird aber auch schon hier (worauf vielleicht die Ausscheidung von Einfach-Schwefelantimon aus der Lauge von einer nur kurze Zeit erhitzten, kaum etwas Schwefel verloren habenden Hepar hinweist) wohl etwas Antimonoxyd gebildet werden, welches darauf durch die Einwirkung des Schwefelnatriums, wenn Wasser hinzukömmt, zu Schwefelantimon verwandelt wird und jedenfalls größtentheils in der Gestalt von Crocus (d. h. nicht völlig zersetztes, sondern noch mit Schwefelantimon verbundenes Oxyd) bei dem in kochendem Wasser unlöslichen Theil der Hepar zurückbleibt. Ein kleinerer Theil mag aber doch als Antimonoxydalkali der Zersetzung noch widerstrebend in Auflösung gehen und dann bei fernerer Berührung mit Schwefelnatrium, beim Verdampfen und Erkalten einer solchen Lauge, gefällt werden, wodurch die Kermesabsätze aus einer solchen Flüssigkeit sich erklären lassen, wenn sie nicht dahin zu deuten sind, daß das in der Flüssigkeit befindliche Schlippe'sche Salz oder das unzersetzt vorhandene kohlena. Natron

unzersetztes Einfach-Schwefelantimon beim Kochen auflöst und beim Erkalten wieder fallen läßt, was freilich in dieser gemischten Verbindung nur schwer wird bestimmt werden können.

Die Reduction dieses gebildeten schwefels. und unterschwefl. Salzes und des gebildeten Antimonoxyds erfolgt erst alsdann, wenn die Masse ruhig im Feuer zu fließen beginnt, also gerade in dem Augenblicke, in welchem die größte Menge von Schlippe'schem Salz, wie oben erwähnt wurde, erhalten wird, — man findet dann keine Spur von fremder Krystallisation mehr in dem aus solcher Hepar gewonnenen Salze, aber wegen des schon eingetretenen Schwefelmangels scheidet sich immer eine beträchtliche Menge von Einfach-Schwefelantimon aus der erkaltenden Flüssigkeit aus.

Wenn man bedenkt, daß die Zersetzung eines unterschwefl. Salzes, wenn freier Schwefelwasserstoff mit in Freiheit gesetzter unterschwefliger Säure in Berührung kommt — wie es bei dem erwähnten vierfach zusammengesetzten Krystallen, wenn ihre Auflösung durch Schwefelsäure zerlegt wird, der Fall sein muß — eine Ausscheidung zur Folge hat, so wird die Möglichkeit gegeben sein, daß man aus solchen, aus einer unvollkommen geflossenen Hepar erhaltenen Krystallen Goldschwefel bekommen kann, *welcher mehr Schwefel enthält, als eigentlich in seine Mischung gehört* und wirklich habe ich aus einer aufs Neue in der angegebenen Weise behandelten Mischung, als die daraus erhaltenen gemischten Krystalle in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zerlegt wurden, einen etwas mehr lichtroth gefärbten Goldschwefel erhalten. Ich bin aber in den von mir zur genauen Ermittlung des Schwefelgehalts dieses

Goldschwefels angestellten Versuchen nicht im Stande gewesen, eine grössere Menge von Schwefel darin zu erkennen, sondern er verhielt sich ganz wie der aus reinen Schlippe'schen Krystallen gefällte, und das verschiedene Ansehen muß wohl nur auf dem verschiedenen Grade der Verdünnung der Lauge oder der feinem Zertheilung des Niederschlags beruht haben. — Ich glaube aber doch hiemit die Möglichkeit dargethan zu haben, daß auch aus krystallisirtem Salz (wenn nämlich aus solch einer Flüssigkeit neben einem Schlippe'schen Salz eine grössere Quantität dieses fremden Salzes mit anschiefst) ein im Schwefelgehalt verschiedener Goldschwefel erhalten werden kann.

Alle diese Krystallanschüsse, wie sie in einem oder dem andern der oben beschriebenen Grade der Schmelzung erhalten werden, es mag nun viel oder wenig Einfach-Schwefelantimon (Kermes) sich dabei mit abgeschieden oder darauf abgelagert haben, liefern, wenn sie in kalten destillirtem Wasser gelöst werden, wobei dieser Absatz unlöslich zurückbleibt, mit Säure zerlegt, sehr schön feurigrothen Goldschwefel. Uebergießt man aber diese Krystalle, ohne sie von dem zugleich mit abgelagerten Kermes zu trennen, mit heissem Wasser oder macht man die Auflösung derselben heiss, so löst sich in derselben der grösste Theil des noch feuchten Kermes wieder, und wenn nun diese heisse Auflösung mit Säure zerlegt wird, so fällt mit dem daraus zu erhaltenden reinen Goldschwefel zugleich das aufgelöste Einfach-Schwefelantimon nieder, welches dann dem Niederschlag, je nach der Quantität, in welcher es gegenwärtig ist, eine sehr stark dunkelbraune Farbe ertheilen kann und in solcher Weise kann deshalb auch, wenn man zumal mit einer sehr lange geflossenen Hepar zu

thun hat, trotz dem, daß die Lauge zur Krystallisation befördert und nur der Krystallabsatz auf Goldschwefel benutzt wurde*) — wenn nämlich heifs gelöst und gefällt wird — ein ganz verschiedenes Product resultiren.

In keiner Weise, wenn es nach diesem auch erklärlich war, woher die braune Farbe des Eingangs geschil-
derten Goldschwefels rühre, ist es mir jedoch möglich gewesen, oxydhaltigen Goldschwefel oder oxydhaltigen Kermesabsatz aus solchen Flüssigkeiten zu erhalten. Es sind von mir über diesen Gegenstand sorgfältige Versuche angestellt worden, der Goldschwefel und Kermes aus allen diesen Arbeiten wurde auf Oxydgehalt geprüft, aber aus frisch bereitetem Goldschwefel habe ich durch Kochen mit verdünnter Weinsteinsäure niemals etwas Oxyd erhalten können. Man erinnerte sich nun, daß die Bereitung jenes Goldschwefels mit Oxydgehalt in die Sommerzeit gefallen war, daß man denselben auf dem Boden des Hauses unter dem Dache getrocknet hatte, daß dagegen das Trocknen der spätern Goldschwefelproben auf einem erwärmten Stubenofen vorgenommen worden war, und daß namentlich, weil man in kleinerer Menge gearbeitet hatte, das Trocknen schon wegen des letztern Umstandes in ungleich kürzerer Zeit vorgegangen war. Durch die längere Einwirkung der

*) Von dieser Nothwendigkeit, um einen gleichförmig zusammengesetzten Goldschwefel zu erhalten, können sich immer noch nicht alle Apotheker überzeugen. In sehr vielen Officinen findet sich dies Präparat in solcher Weise bereitet, daß die Hepar ausgekocht und die daraus erhaltene Lauge geradezu mit Säure präcipitirt wird. Darum sieht es bald braun, (aus obiger Ursache) bald orangegelb (von zu großem Schwefelgehalte aus dem mitgefällten überschüssig in der Lauge befindlichen Schwefelnatrium) und nur in seltenen Fällen feurigroth aus.

Feuchtigkeit und der Luft konnte das Präparat oxydhaltig geworden sein. — Es wurde deshalb Goldschwefel und oxydfreier Kermes längere Zeit der Luft in feuchtem Zustande ausgesetzt, schon nach Verlauf von 8 Tagen, oft selbst nach 24 Stunden, *) fand man solche Niederschläge oxydhaltig, woraus sich ergab, daß nur hierdurch das abweichende Verhalten jenes Goldschwefels bedingt worden war. Auch aus einer Auflösung von Schlippe'schem Salz, welche nach einer davon gewonnenen Probe einen Goldschwefel lieferte, welcher keine Spur von Oxyd an Weinsteinsäure abtrat, erhielt man nach vierteljährigem Stehen in offenem leichtbedeckten Glase von selbst kermesähnlich ausgefällten Goldschwefel, welcher eine sehr beträchtliche Menge von Oxyd an Weinsteinsäure abtrat.

Aber besonders merkwürdig und auch der Betrachtung in medicinischer Hinsicht ist es werth, daß feurigrother Goldschwefel aus schönstkrystallisirtem Schlippe'schen Salz, welcher nach dem Trocknen durchaus keinen Oxydgehalt zeigte, nachdem er etwa 2 Monate lang in einem nicht ganz damit gefüllten aber doch luftdicht verschlossenen Glase gestanden hatte, schon so viel Sauerstoff in sich aufgenommen hatte, daß verdünnte Weinsteinsäure nach dem Kochen damit, sich durch Zusatz von Ammoniumsulphhydrat röthlichgelb trübte. An dieser Neigung des Goldschwefels, sich zu oxydiren, mag hauptsächlich die Eigenschaft desselben, als starkhygroskopische Substanz eine beträchtliche Menge von Wasser in sich zurückzubehalten, wenn er auch längere Zeit hindurch der Wärme und der trocknen Luft ausgesetzt wurde, Ursache sein.

*) Bei kleinen Quantitäten.

Zur Verbesserung solchen braungefärbten Goldschwefels ist, so viel ich mich erinnere, vor einiger Zeit von Stickel vorgeschlagen worden, man solle denselben in Aetzlauge unter Zusatz von Schwefel lösen und diese Auflösung durch Säure fällen, wodurch ein viel schöner gefärbtes Präcipitat erhalten werde. Auf diesem Wege ist es mir aber, ich mochte viel oder wenig Schwefel zusetzen, nicht möglich gewesen, ein dem aus Schlippe'schem Salz dargestellten nur einigermaßen ähnliches Product zu erhalten. Der in solcher Weise erhaltene Goldschwefel enthält, wie natürlich, eine bald größere bald kleinere Menge von Schwefelmilch beigemischt und ich habe den Schwefelgehalt in solchem Goldschwefel schon zu 60 und 70 Proc. angetroffen*). Die Ursache dieses bedeutenden Schwefelgehalts beruht bekanntlich auf dem in solchen Flüssigkeiten überschüssig vorhandenen Schwefelkalium, weshalb auch der auf nassem Wege, durch Eintragen eines Gemenges von Schwefelantimon und Schwefel in Aetzkalklauge (welches Verfahren noch die ältere Preussische Pharmakopöe von 1827 vorschreibt) und sofortiges Präcipitiren hieraus bereitete Goldschwefel in keinem Falle ein Schwefelantimon mit bestimmtem Schwefelgehalt darstellt, sondern sich ganz wie der nach oben verbesserte Goldschwefel verhält. Bekanntlich kann man eine solche Lauge nur sehr schwer zum Krystallisiren bringen, um die dem Schlippe'schen Schwefelantimon-Schwefelnatrium entsprechende Kaliumverbindung zu erhalten, aus dessen Zersetzung durch Säure sogut, wie aus ächtem Schlippe'schen Salze reines Dreifach-Schwefelantimon resul-

*) d. h. diesen freien und gebundenen Schwefel zusammen gerechnet.

tiren würde. — Die Krystalle zerflossen schon wieder, so wie sie nur einige Zeit mit der Flüssigkeit selbst oder mit der atmosphärischen Luft in Verbindung stehen. Das einzige Mittel, aus einer solchen Lauge dennoch guten Goldschwefel zu erhalten, würde darin bestehen, sie nach Döbereiner's Vorschlag mit der entsprechenden Menge von Glaubersalzlösung zu vermischen und die beim Verdampfen erhaltenen Krystalle, wobei zuerst jedenfalls schwefels. Kali auskrystallisiren wird, in der bekannten Weise zu zerlegen. Einfacher ist natürlich der Weg, Natronlauge zu nehmen, aus dieser wird ohne Weiteres, wenn solcher rufsfarbener Goldschwefel unter Zusatz von Schwefel darin gelöst wird, Schlippe'sches Salz beim Verdampfen herauskrystallisiren.

Wenn man versucht, solchen braungefärbten Goldschwefel dadurch zu verbessern, daß man ihn ohne Zusatz von Schwefel in Aetzkallilauge löst, so bleibt, indem sich der größte Theil des Goldschwefels löst, eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelblich oder graulichweiß gefärbten Rückstandes, welcher dem größten Theile nach, (nach meinen Versuchen damit) aus basischem Antimonoxydkali mit Schwefelantimon vermischt, besteht und deshalb eine Art von Crocus darstellt. Fällt man nach Absonderung dieses unlöslichen Körpers die Lauge durch Schwefelsäure, so erhält man ein sehr schön rothes, im hohen Grade dem Goldschwefel aus Schlippe'schem Salz ähnliches Schwefelantimon. Aber auch wenn dies Präcipitat sehr gut mit Wasser ausgewaschen worden war, tritt es an Weinsteinsäure, mit welcher es gekocht wird, eine beträchtliche Menge von Antimonoxyd ab, ohne daß sich seine Farbe verändert und eine Untersuchung auf das Verhältniß des Schwe-

fels zu dem Antimon in solchem bis zum Erschöpfen mit weins. Wasser gekochten Goldschwefel lieferte das Resultat, daß derselbe nicht, wie man vermuthet hatte, ebenfalls mehr Schwefel, als ihm gehöre, enthalte, sondern daß er im Gegentheil trotz seiner etwas blassen rothen Farbe eine geringere Quantität Schwefel, als der aus Schlippe'schem Salz enthält. Dieser Schwefelgehalt betrug nach mehrfältigen Versuchen im Durchschnitt nur 33 Proc. Auch er ist also ein von dem aus Schlippe'schem Salz erhaltenen Goldschwefel ganz verschiedenes Product und auf solchem Wege kann also ebenfalls solch braungefärbter Goldschwefel nicht verbessert werden.

Während meiner Beschäftigung mit den in verschiedenen Weisen erhaltenen Goldschwefelproben hat Hr. Professor Mitscherlich ein neues Verfahren zur Erlangung von arsenikfreiem Goldschwefel beschrieben. (*Berliner Jahrb.* XXXVI, 1. pag. 209—212.) Nach diesem wird zunächst aus kohlens. Natron mit Ätzkalk in der bekannten Weise Aetznatronlauge bereitet. Ohne sie aber erst lange mit dem Kalk zu kochen oder von dem entstandenen kohlens. Kalk abzufiltriren, wird sogleich der Mischung ein Gemenge von gewöhnlichem Schwefelantimon mit gewaschenen Schwefelblumen zugemischt und $\frac{1}{2}$ Stunde unter fleißigem Umrühren im Kochen erhalten. Der hiebei zurückbleibende kohlens. Kalk hält neben Antimonoxydkalk nach Mitscherlich den größten Theil des im Schwefelantimon enthaltenen Arsens als arsenigts. Kalk beigemischt, ein anderer Theil des Arsens bleibt als leichtlösliches Schwefelarsenik beim HerauskrySTALLISIREN des Schlippe'schen Salzes in der Mutterlauge.

Ich habe damals sogleich dieses sehr bequeme Verfahren befolgt, man erhält aus einer gleichen Menge Schwefelantimons (im Verhältniß der Vorschrift der Preufs. Pharmakopöe) eine ungleich grössere Menge Schlippe'schen Salzes, mit welchem man bei weitem nicht so viel Ungemach wegen des hier beim Auskrystallisiren des Salzes fast ganz fehlenden Einfach-Schwefelantimons hat. Die Krystalle besitzen aber eine viel mehr gelbe Farbe und der daraus gefällte Goldschwefel war sehr schön feurigroth, doch erschien auch er etwas lichter, als der der Vorschrift der Preufs. Pharmakopöe gemäß bereitete Goldschwefel. Wegen dieser gelben Farbe der Krystalle, welche mit denen des Kaliumeisen-cyanürs im Aeußern große Aehnlichkeit haben, habe ich eine Verschiedenheit in der innern Zusammensetzung derselben gegen bloßes oder ungefärbtes Schlippe'sches Salz vermuthet und namentlich geglaubt, daß mehr Schwefel darin enthalten sei. Dieses hat sich indessen in den von mir zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des aus demselben gefällten Goldschwefels unternommenen Versuchen nicht bestätigt, sondern der Schwefel betrug nicht mehr als der im Goldschwefel aus anderm Schlippe'schen Salz. Ein kleiner Kalkgehalt wurde zwar in diesen Krystallen getroffen, aber ich kann nicht glauben, daß dieser die Ursache ihrer gelben Farbe sei. Der kleine Antheil des bei der Zerlegung dieser Krystalle mittelst Schwefelsäure mit dem Goldschwefel niederfallenden Gypses, in Folge dieser Beimischung, wird durch sorgfältiges Auswaschen des Präcipitats vollkommen wieder entfernt und ich erlaube mir nochmals hervorzuheben, daß dies Verfahren sehr practisch ist und deshalb jedem Pharmaceuten nicht genug empfohlen werden kann. Die Drachme Goldschwefel, nach der

Preuss. Pharmacopöe bereitet, ist mit 4 Sgr. 6 Pf. in der Taxe angesetzt, ich bin aber überzeugt, daß wegen der geringen Ausbeute bei jener Verfahrungsweise der Apotheker kaum eine Vergütung seiner Arbeit bei diesem Preise finden wird. — Ob man in Verfolg der Vorschrift der Pharmacopöe, wenn nach Duflos eine größere Menge von Schwefel angewendet wird, eine reichere Ausbeute an Schlippe'schem Salz erhält, kann ich nicht beurtheilen, indem gerade über diesen Gegenstand keine Versuche von mir unternommen worden sind.

Zur Beurtheilung der Güte und chemischen Reinheit des officinellen Goldschwefels und des Kermes wird in manchen Lehrbüchern und Arzneimittel-Prüfungslehren (unter letztern nenne ich *Roloffs Anleitung zur Prüfung der Arzneikörper, herausgegeben von Lindes 1834*) vorgeschlagen, man solle diese Präparate erhitzen, ihre völlige Verflüchtigung sei ein Beweis ihrer Reinheit. — Es sind von mir über diesen Gegenstand vielfache Versuche sowohl in verschlossenen Glasröhren wie in offenen Schalen und auf Glastafeln unternommen worden, aber auch der ganz reine aus Schlippe'schem Salz bereitete Goldschwefel verflüchtigt sich nicht vollkommen. Unter Ausschluss der Luft erhitzt, bleibt vom Goldschwefel, wie bekannt, unter Verflüchtigung und Sublimation eines Antheils Schwefel, schwarzes Einfach-Schwefelantimon zurück. Dieses verhält sich selbst in starker und langer Glühhitze unverändert. Erst wenn es sehr heftig geglüht wird, giebt es noch etwas mehr Schwefel aus und es schien mir wenigstens so, als verflüchtige sich etwas Antimonmetall, welches sich aber sogleich über der glühenden Stelle der Glasröhre wieder anlegt. Macht man die Probe in einer offenen

Glasröhre, so verflüchtigt sich nach Ausgabe des überschüssigen Schwefels nach und nach etwas Antimonoxyd, welches sich als weißer Anflug besser oben anlegt, es gehört aber schon sehr starke Glühhitze dazu, eine geringe Menge von Schwefelantimon gänzlich zu oxydiren — es bleibt sogar noch lange neben einer gelblichweißen pulverigen Substanz schwarzes Schwefelantimon oder Antimonmetall zurück. Am leichtesten geschieht die Umwandlung in oxydirtes Antimon auf der Spitze einer Glastafel, aber auch bei einer Hitze, wo das Glas zu schmelzen anfängt, (sich wenigstens erweicht) ist man nicht im Stande, das gebildete Oxyd, weil sich jedenfalls zugleich antimonige oder Antimonsäure bildet, völlig zu verflüchtigen. Anfangs schmilzt die weiße Substanz, später wird sie fest und es bleibt nach dem Erkalten ein gelblichweißer Punct zurück.

Das Verhalten vor dem Löthrohre habe ich nicht versucht, es wird hierdurch jedenfalls der Zweck eher erreicht werden, indem sich auf der Kohle und in der Reductionsflamme die gebildete Antimonsäure wieder in (flüchtiges) Oxyd zurückführen läßt. Da aber die Kohle fremde Stoffe neben Schwefelantimon mit einsaugt, welche doch eben dadurch nachgewiesen werden sollen, so wird man auf diese Art eine genaue Prüfung nicht unternehmen können. Von einigen Schriftstellern ist sogar zu dieser Verflüchtigung ein Platinlöffel vorgeschlagen worden. Niemand wage es, sich eines solchen zu bedienen! Das nach Verflüchtigung des Schwefels zurückbleibende Antimon, wohl auch das Schwefelmetall selbst, verbindet sich fest mit dem Platin und wenn es auch durch anhaltendes und heftiges Glühen zwischen Kohlen davon wieder getrennt wird, so bleibt doch die

Stelle des Tiegels, wo das Schwefelmetall lag, porös und aufgetrieben.

Zur Prüfung des Goldschwefels auf Oxydgehalt ist ein kurzes Kochen des mit Wasser feinabgeriebenen Präparats mit einer Auflösung von Weinsteinsäure am schicklichsten. Einige Tropfen *Aqua hydrosulphurata* oder Ammonium-Sulphhydrat zeigen augenblicklich diese Beimischung in der abfiltrirten Flüssigkeit an. Wie ich aber oben erwähnte, so wird ein kleiner Gehalt an Oxyd *), da auch der gut verschlossen gehaltene Goldschwefel in kurzer Zeit sehr oxydhaltig wird, nicht leicht zu vermeiden sein, wenn man diesen Zustand nicht durch, von Zeit zu Zeit vorzunehmendes Kochen mit weins. Wasser zu beseitigen sucht. Es giebt uns diese Beobachtung zugleich jedoch einen Fingerzeig, den Goldschwefel nicht in zu großen Quantitäten vorrätzig zu halten, den frischgefällten nach hinlänglichem Auswaschen schnell zu trocknen (wie dies schon Geiger empfohlen hat), aber dabei durch anhaltendes Trocknen denselben so wasserfrei als möglich herzustellen, indem dieser Wassergehalt jedenfalls zunächst Veranlassung zu dieser Oxydation giebt.

*) Dasselbe fand auch Otto (*Annalen der Pharmac.* XXVI, p. 88.) stets im Goldschwefel neben etwas Schwefelsäure und erklärt die Entstehung ebenfalls durch Oxydation des Goldschwefels während des Trocknens. Der mit Weinsäure vom Oxyd durchs Kochen befreite Goldschwefel soll nach ihm sich später nicht ferner oxydiren — worüber von mir keine Versuche gemacht worden sind. — In einem angeblich aus Schlippe'schem Salz bereiteten und der Farbe nach ächten Goldschwefel, der aber längere Zeit hindurch in einer gewöhnlichen Holzbüchse gestanden hatte, hatte sich soviel Oxyd gebildet, daß ein sehr bedeutender Rückstand an Einfach-Schwefelantimon (entstanden aus Oxyd — siehe das Folgende) bei der Behandlung mit Antimon-sulphhydrat blieb.

Das Verfahren, den Goldschwefel durch Aetzlauge zu prüfen, in welcher er sich lösen muß, wobei, im Falle Oxyd darin enthalten ist, ein weißer Rückstand bleibe, giebt für sich allein kein sicheres Resultat; man weiß nämlich nicht, ob dies Oxyd zuvor schon darin enthalten ist, oder erst durch Einwirkung des Alkalis, wenn nämlich etwas Einfach-Schwefelantimon dabei ist, wie ich bei Behandlung des obenerwähnten braunen Goldschwefels mit Kalilauge fand, gebildet wurde. Ferner löst sich Goldschwefel aus Schlippe'schem Salz in frischbereiteter Aetzlauge vollkommen hell und klar, während derselbe Goldschwefel in etwas länger gestandener Lauge einen weißen Bodensatz liefert (aber auch in erster Auflösung hatte sich bis zum andern Tage ein krystallinischer weißer Absatz gebildet) und auch der Goldschwefel mit mehr Schwefelgehalt ist in Aetzlauge löslich.

Geiger schreibt zur Prüfung des Goldschwefels Aetzammoniak vor; reiner Goldschwefel soll sich, nachdem er durch Abreiben mit Wasser fein zertheilt ist, in 50 Theilen Salmiakgeist in gelinder Wärme unter Ausschluss der Luft völlig lösen. Unter den genannten Prüfungsmitteln hat sich auch mir dasselbe, wo es sich darum handelt, Beimischungen von Einfach-Schwefelantimon, Antimonoxyd und Schwefel zu erkennen, als das Beste bewiesen. Ersteres bleibt als eine braunrothe, letztere beiden als eine gelbweiße Substanz zurück; wird diese, mit Ammonium-Sulphhydrat abgerieben, braun und löst sich in einer etwas größern Menge desselben auf, indem sie gelbes Ammonium-Sulphhydrat entfärbt, so ist sie Antimonoxyd und kein Schwefel, welcher sich ebenfalls bekanntlich in Schwefelammonium löst, jedoch ohne vorher braun zu werden, und gerade

das Auflösungsmittel noch mehr hochgelb färbt. Aber auch der aus schönstkrystallisirtem Schlippe'schen Salz gefällte Goldschwefel, welcher an Weinsteinsäure bei der Prüfung auf Oxyd nichts abtrat, hinterließ in den von mir unternommenen Versuchen einen kleinen Rückstand gelblichweißser Flöckchen, welche ich Anfangs für eine Spur Kieselerde gehalten, später aber, soweit es ihre geringe Menge zuließ, für Antimonoxyd erkannt habe, jedenfalls entstanden durch Oxydation eines Antheils Antimon aus dem Schwefelantimon, indem sich auf der andern Seite Schwefelammonium bildete. Man verlange deshalb auch hier keine völlig klare Auflösung!

Der Salmiakgeist wird immer eins der schätzbarsten Prüfungsmittel bleiben, da, wo es sich darum handelt, Verunreinigungen des Goldschwefels durch zugleich mitgefällten Schwefel (wenn z. B. die Aetzlauge, ohne sie zum Krystallpuncte zu verdampfen und das entstandene Salz zur Präcipitation zu verwenden, ohne Weiteres gefällt worden wäre) zu erkennen. Dieser nicht chemisch gebundene Schwefel bleibt sämmtlich zurück und wird auch bei anhaltendem Kochen der Flüssigkeit nicht aufgenommen. Nur hat die Anwendung des Salmiakgeists das Unangenehme, daß man längere Zeit digeriren und selbst kochen muß, um eine möglichst klare Auflösung zu bewirken. Sein Gebrauch ist also bei schnellen Versuchen, um z. B. bei Apothekenvisitationen über die Aechtheit eines Goldschwefels zu entscheiden, mit Umständlichkeit verknüpft.

Ein schnelleres Prüfungsmittel, als der Salmiakgeist, giebt in solcher Beziehung das *Ammonium-Sulphhydrat* (*Schwefelammonium*) ab, am besten, wenn es frisch bereitet oder doch nicht allzu gelb gefärbt ist. Dieses Prüfungsmittel ist von mir seit einigen Jahren schon

fast nur allein in Anwendung genommen worden, um in kurzer Zeit sogleich die Aechtheit des officinellen, nach der Preuss. Pharmacopöe (aus Schlippe'schem Salz) bereiteten Goldschwefels zu erproben. — Wenn schon die feurigrothe Farbe dieses Goldschwefels dem, welcher solchen einmal bereitet und gesehen hat, sogleich ziemlich bestimmten Aufschluß über seine Aechtheit und Unterscheidung von andern Goldschwefelproben geben wird, indem eine mehr braune Farbe auf Beimischung von Einfach-Schwefelantimon (oxydfreien Kermes) eine lichter rothe oder orangegelbe auf Beimischung von überflüssigem Schwefel in den meisten Fällen hinweist (wonach sogar auf die bei der Bereitung befolgten Methode geschlossen werden kann), so täuscht man sich doch darin mitunter, und ich habe oben von einem durch Aetzlauge früher braunroth aussehendem Goldschwefel gesprochen, welcher dem ächten täuschend ähnlich sah, dessenungeachtet ein unreines, weniger Schwefel enthaltendes Präparat war, welchem statt dieses Schwefels eine beträchtliche Menge Antimonoxydkali beigemischt war. Die Art dieser Beimischungen ergiebt sich sogleich ziemlich genau bei Behandlung des Goldschwefels mit der *schicklichen* Menge dieser Flüssigkeit. Reiner Goldschwefel aus Schlippe'schem Salz löst sich nämlich *schnell* und in *kurzer Zeit* in einer sehr geringen Menge dieser Flüssigkeit, — 1 Gran zuvor mit 2 bis 3 Tropfen Wasser abgeriebener Goldschwefel in. 20 Tropfen Schwefelammonium (erhalten durch Sättigung des mit seinem gleichen Gewichte Wassers verdünnten Salmiakgeists mit Schwefelwasserstoff — aber auch ein concentrirteres Schwefelammonium *) ist brauchbar.) In

*) nur in anderm Verhältniß der Zumischung.

10 Minuten ist die Flüssigkeit völlig klar und nicht mehr gelb gefärbt, als sie vorher war. Directe Versuche, welche ich sonst noch darüber anstellte, sind folgende:

Einfach-Schwefelantimon (aus Brechweinsteinauflösung oder *Liquor stibii muriatici* durch Schwefelwasserstoff gefällt) sieht dem Goldschwefel ziemlich ähnlich feurigroth, aber erfordert, wenn es sich auch schon in der Kälte darin löst, eine ungleich grössere Menge von Schwefelammonium; seine rothe Farbe verwandelt sich, wenn es damit übergossen wird, mehr in dunkelbraun, und das gelbe Schwefelammonium entfärbt sich dabei so, daß es hell wie Wasser wird, oder wenn das Auflösungsmittel stärker gelb gefärbt ist, so wird diese gelbe Farbe doch geringer, als vor dem Versuche. Wenn in dem obigen Verhältniß 1 Gran mit 20 Tropfen behandelt wird, so bleibt bis zum andern Tage, ja selbst nach 8 Tagen, noch ein ziemlich beträchtlicher Theil ungelöst — und es erfordert deshalb auch ein Goldschwefel, der Einfach-Schwefelantimon beigemischt enthält, eine ungleich grössere Menge des Auflösungsmittels.

Oxydhaltiger Kermes der Preufs. Pharmakopöe färbt sich damit ebenfalls anfänglich mehr dunkelbraun, die Farbe des Ungelöstbleibenden wird dann mehr rothbraun, aber es gehört noch eine beträchtliche Menge von Schwefelammonium dazu, um eine kleine Quantität dieses Kermes nach und nach zu lösen. 1 Gran mit 20 Tropfen behandelt, hinterläßt noch nach 8 Tagen eine ziemlich beträchtliche Menge eines kastanienbraunen Absatzes, und die gelbe Flüssigkeit entfärbt sich noch mehr, als vorhin. Auch reines Antimonoxyd (*Stib. oxydat. griseum*), mit Schwefelammonium abgerieben, färbt sich braunroth (sich in Einfach-Schwefelammonium verwandelnd) und löst sich endlich in einer beträchtlichen

Menge von dieser Flüssigkeit, indem diese ebenso wie vorhin entfärbt wird, auf. — Goldschwefel, der irgend eine beträchtliche Menge von Antimonoxyd enthält, erfordert deshalb ebenfalls eine grössere Quantität des Prüfungsmittels, als die oben angegebene. — Jener Goldschwefel, von welchem ich oben sprach, daß er aus braungefärbtem, durch Auflösung in Aetzlauge und Fällung dieser Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure, erhalten worden sei, wodurch ein stark oxydhaltiges Product resultirt habe, verhielt sich, als 1 Gran mit 20 Tropfen Ammonium-Sulphhydrat übergossen wurde, in folgender Weise: Er veränderte die Farbe binnen Kurzem, ohne sich völlig zu lösen. Der unlösliche Theil war anfänglich mehr dunkelbraun, wurde dann braungelb, binnen einer Stunde grangelb. Die überstehende Flüssigkeit sah nicht stärker gelbgefärbt aus wie vorher, der Niederschlag bis zum andern Tage war nicht mehr so bedeutend, aber die Flüssigkeit mehr hellgelb geworden, woraus hervorging, daß dieser Goldschwefel ausser dem beigemischten Antimonoxyd auch eine kleine Menge nicht chemisch gebundenen Schwefels enthielt, welcher bei der, auf das quantitative Verhältniß des Schwefels zum Antimon gerichteten Analyse übersehen worden war.

Goldschwefel aus Schlippe'schem Salz, welchem bei der Auflösung absichtlich eine Schwefelleberauflösung zugefügt wurde, durch Schwefelsäure präcipitirt, wodurch also ein *mehr* Schwefel enthaltendes Product gewonnen wurde — veränderte seine schönrothe Farbe augenblicklich, wie bei ächtem Goldschwefel, als er in dem oben angegebenen Verhältniß mit Ammonium-Sulphhydrat übergossen wurde; die Flüssigkeit blieb aber sehr trübe und selbst nach langem Umschütteln hellte sie sich nicht auf. Nach einigen Stehen war ein gelber Absatz

von Schwefel sichtbar, die überstehende Flüssigkeit *hatte sich mehr goldgelb gefärbt*. Bis zum andern Tage hatte sich der Schwefelabsatz noch verringert, aber es blieb noch nach mehreren Tagen ein weißgrauer Absatz, während sich bis dahin die Flüssigkeit *stark goldgelb, fast braungelb* färbte.

Es geht also hieraus hervor, daß diese Flüssigkeit *in schicklichem Verhältniß angewandt*, welches ich nochmals hervorheben muß, sich sehr wohl als schnelles Prüfungsmittel zur Erkennung des ächten Goldschwefels aus Schlippe'schem Salz, von welchem sich 1 Gran binnen 10 Minuten in 20 Tropfen lösen muß, eignet. Bleibt ein unlöslicher Absatz, während sich die Flüssigkeit entfärbt, oder doch nicht *mehr* gefärbt wird, als sie vorher war, so enthält der Goldschwefel eine Beimischung von Antimonoxyd oder Einfach-Schwefelantimon. Löst sich der Anfangs bleibende Bodensatz nach und nach mehr, indem das Schwefelammonium sich goldgelb färbt, oder färbt sich dies gleich im Anfang stärker gelb, so darf man sicher darauf rechnen, ein mehr Schwefel enthaltendes Präparat vor sich zu haben, und mit Hülfe des Salmiakgeists oder des Kochens mit Weinsteinsäure wird dann derjenige, welchem es um nähere Kenntniß der Beimischung zu thun ist, eine genauere Prüfung unternehmen können, welches aber, wenn man erst mehrfache Prüfungen dieser Art mit dem erwähnten Mittel unternommen hat, in den wenigsten Fällen nöthig ist, sondern man wird aus der Farbe des Absatzes und der Färbung des Goldschwefels selbst und der später überstehenden Flüssigkeit sogleich mit ziemlicher Sicherheit die Art der Verunreinigung bestimmen können, wie ich vorhin schon erwähnte *).

*) Der Genauigkeit wegen darf ich zu bemerken nicht unter-

Die sonstigen Verunreinigungen des Goldschwefels, durch salzige Bestandtheile, in Folge nachlässigen Auswaschens in denselben gelangt, werden in bekannter Weise erkannt, die Prüfung auf beigemischtes Schwefelarsenik wird sich aber wohl schwerlich nach dem von Marsh empfohlenen Verfahren entdecken lassen, weil sich wohl nicht leicht eine ganz von Antimon freie Flüssigkeit durch Oxydation des Goldschwefels mit Salpetersäure oder auf andere Art erhalten läßt und das Antimon dann ebenfalls mit dem Wasserstoff eine gasförmige Verbindung eingeht, welche fast gleiche Eigenschaften mit dem Arsenikwasserstoff theilt. Die Methode, den Goldschwefel nach Simon mit frischem Kalkerdehydrat in einer Glasröhre zu bedecken und zu erhitzen (aber genau nach dessen Vorschrift, *Annalen der Pharm. Bd. 21.*), oder denselben mit Königswasser vollkommen zu oxydiren, um das Antimon und das Arsenik in Antimonsäure und Arsensäure zu verwandeln, von welchen dann die erste durch salpetersaures Silberoxyd weifs, die andere braunroth gefärbt wird, werden in solcher Beziehung die besten Prüfungswege bleiben.

lassen, dafs auch der reinste Goldschwefel in der obigen Prüfungsweise, wenn er sich auch Anfangs sogleich scheinbar völlig hell und klar in Ammoniumsulphhydrat löst, nach mehreren Stunden *eine Spur, aber auch nur eine Spur*, eines grauschwarzen Absatzes zeigt — dafs er also deshalb nicht für unrein zu nehmen ist. Worin dieser Absatz bestehe, ob in Staub, einer Spur von Kieselerde oder vielleicht von Schwefeleisen, habe ich wegen seiner geringen Menge, wie ich ihn in obigen Versuchen erhielt, nicht genau bestimmen können. Jeder, der die Prüfung des Goldschwefels in Vergleich mit unreineren Präparaten nur einige Mal versucht hat, wird aber diesen geringen Absatz leicht von anderen Beimischungen schon durch das äufsere Ansehen unterscheiden können.

