

kupferhaltigen Solution durch Kupfer nicht rein ausgefällt, dies etwa entweder in einem besondern Verhältnisse der Legirung begründet sein, oder auf die grüne Lösung derselben, oder endlich auf eine zu geringe Quantität des fällenden Metalls bezogen werden mag; denn eine mit Salpetersäure übersetzte blaue Auflösung gewöhnlicher Silbermünzen mit einer hinreichenden Menge von Kupfer in Berührung gesetzt, entlässt das Silber in so reinem Zustande, dass darin durch eisenblausaures Kali ein Kupfergehalt nicht nachgewiesen werden kann.

Im wissenschaftlichen Interesse lag bei dieser Arbeit noch die Bestimmung der Ursache der grünen Farbe der obigen anscheinend neutralen salpetersauren Auflösung des kupferhaltigen Silbers. Blau ist bekanntlich die Verbindung des Kupfers mit der Salpetersäure. Die Auflösung derselben, sowie auch die vorstehende grüne Solution sind beide geruchlos; wenn man aber die grüne Auflösung mit Salpetersäure oder auch Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich daraus sogleich der bekannte stechende Geruch der salpetrigen Säure und die Flüssigkeit wird dunkelblau. Wenn man andererseits in die blaue Auflösung einen Strom salpetriger Säure hineinleitet, so erscheint dieselbe sofort mit grasgrüner Farbe. Die grüne Farbe scheint demnach aus der blauen des salpetersauren Kupferoxyds und einer gelben Farbe zusammengesetzt zu sein, die vielleicht dem für sich nicht darstellbaren salpetrigsauren Kupferoxyde eigenthümlich ist.

Ueber Sulphur auratum antimonii;

von

Ingenohl,

Apotheker zu Hooksiel.

Wiewohl weder Pharmakopöen noch die mir zu Gebote stehenden pharmaceutischen Handbücher angeben, dass man den Goldschwefel vor dem Einflusse der Luft und des Lichts zu verwahren habe, so ist die Abhaltung beider doch unbedingt nothwendig, wenn das, in medicinischer

Hinsicht so sehr wichtige Präparat keiner Zersetzung unterworfen werden soll.

Nachdem ich vor längerer Zeit den Goldschwefel nach Vorschrift der *Pharmacopoea Hannoverana nova* dargestellt, setzte ich die Edulcoration desselben so lange ununterbrochen fort, bis die durchgelaufene Flüssigkeit die Chlorbaryumlösung nicht mehr trübte und das damit digerirte Wasser nichts mehr daraus zu lösen vermochte, das Präparat mithin von allen, in Wasser löslichen Theilen wohl befreit war. Es hatte eine feurig rothe Farbe und war auch nach dem Trocknen, welches möglichst schnell an einem schattigen Orte geschah, unzersetzt. Es löste sich in 50 Theilen Salmiakgeist vollkommen auf.

Das den *Sulphur aurat.* enthaltende Vorrathsgefäß auf der Materialkammer schloss sehr dicht, stand *im Dunklen* und war damit ganz angefüllt. Das Gefäß in der Officin aber fand eine Stelle, wo es vom Sonnenlichte getroffen wurde, und war leicht bedeckt. Nach einigen Monaten machte ich die Bemerkung, dass gerade an der Stelle, die dem Lichte am stärksten ausgesetzt war, die Farbe des Goldschwefels eine viel hellere geworden war, als auf der entgegengesetzten Seite des Gefasses.

Eine damit vorgenommene Prüfung zeigte, dass das Präparat jetzt Schwefelsäure und Antimonoxyd enthielt, welche sich durch Chlorbaryumlösung und durch den Niederschlag, den Schwefelwasserstoffsäure in einer Weinsäurelösung, die damit digerirt wurde, hervorbrachte, deutlich offenbarten*).

Selbst Wasser damit digerirt, erlitt durch Schwefelwasserstoffsäure eine orangerothe Fällung, indem nämlich das schwefelsaure Antimonoxyd durch Wasser in ein basisches unlösliches und in ein saures lösliches Salz zerlegt worden war. Der Inhalt des Vorrathsgefasses zeigte diese Reactionen durchaus nicht, er war, sowie unmittel-

*) Mein Freund und College Antoni in Jever theilte mir auch mit, dass er schon Aehnliches bei dem Goldschwefel beobachtet habe. Man vergleiche auch Dr. Du Ménil's Erfahrungen hierüber. Arch. Hft. 8. 1842.

bar nach der Bereitung, vollkommen rein. Auch Hr. Prof. Otto fand Antimonoxyd und Schwefelsäure im Goldschwefel und will diese Oxydation, so ich nicht irre, beim Trocknen desselben entstanden wissen; hier fand sie nach dem Trocknen statt, welches, wie oben erwähnt, möglichst schnell und in warmer Luft geschah.

Diese Thatsachen veranlassten mich, die Gefässe mit schwarzer Farbe zu versehen, und sie fest zu verschliessen. Hierin veränderte sich der Goldschwefel nicht, er behielt seine Farbe, während in der That ein wiederholter Versuch deutlich bewies, dass, sobald ich denselben Goldschwefel an das Sonnenlicht brachte, er schon nach wenigen Wochen eine hellere Farbe angenommen hatte und sowohl Schwefelsäure als Antimonoxyd enthielt.

(Bemerken muss ich indess, dass durch das häufige Oeffnen der Gefässe der Goldschwefel auch nach und nach eine Veränderung erleidet, sie ist aber unbedeutend und geht äusserst langsam von statten, wenn die Gefässe klein sind, gut verschlossen werden können und schwarz angestrichen sind.)

Es führten mich auch diese Versuche zu dem Resultate, dass Terpentinöl nicht immer Schwefel aus dem Goldschwefel zu lösen vermag, wie dieses Berzelius angiebt. Hr. Prof. Wöhler in Göttingen bemerkte bei seinen Vorlesungen über Pharmacie, dass, sobald man den Goldschwefel nach Vorschrift der hannov. Pharmacopöe bereitet, man stets die Cautele zu beobachten habe, den Niederschlag, den man zuerst bei der Präcipitation der verdünnten Lauge mit verdünnter Schwefelsäure erhält, zu entfernen (indem häufig Verunreinigungen des Schwefels sowohl als des Kalis gefällt werden) und dass man nicht alles präcipitiren dürfe, da auch der letzte Antheil *Sulphur aurat. antimonii* weniger richtig beschaffen sei. Zuletzt wird wohl erst das unterschwefligsaure Kali $= \text{KO} + \text{S}^2\text{O}^2$, welches die Lauge enthält, durch die Schwefelsäure zerlegt, die unterschweflige Säure wird frei, aber zerfällt allmählig in S und in SO^2 , der Schwefel bleibt dem Goldschwefel beigemengt, während zugleich die gebildete schwef-

lige Säure sich mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen, von der Zerlegung des Schwefelkaliums durch Schwefelsäure herrührenden Wasserstoffgase in Wasser und in Schwefel zersetzt, der sich ebenfalls dem *Sulphur aurat.* beimeugt. 1 At. SO^2 und 2 At. H^2S geben 3 At. S und 2 At. H^2O .

Aus einem solchen Präparate löst Terpentinöl Schwefel auf und versucht man diesen Goldschwefel, nachdem er zuvor mit ein wenig Wasser abgerieben ist, in 50 Theilen Salmiakgeist zu lösen, so bleibt der beigemengte Schwefel zurück, während der reine *Sulphur aurat.* sich bei gelinder Wärme darin vollkommen auflöst.

Die Zersetzung des Goldschwefels, wenigstens desjenigen, welcher nach der *Pharmacopoea Hannoverana* durch Kochen von *Antimonium crudum* und Schwefel mit Aetzkalkilauge bereitet worden, durch Sonnenlicht kann ich bestätigen. Die Oxydation des gelbrothen Pulvers zu einem weissen erfolgt aber nicht bloss durch die directen Sonnenstrahlen, sondern auch durch stark *reflectirtes Sonnenlicht*. Bei dem aus dem Schwefelantimonnatrium gefällten Goldschwefel, dessen Zusammensetzung durch Sb^2S^5 genau repräsentirt wird, habe ich jedoch eine solche in die Augen fallende Zersetzung durch *helles Tageslicht* bis jetzt nicht bemerkt. Uebrigens muss ich der Angabe des Hrn. Prof. Otto (vergl. *Ann. der Pharm. Bd. 26. p. 88*), dass der gefällte Goldschwefel beim Trocknen stets oxydhaltig werde, nach langjähriger Erfahrung vollkommen beipflichten. Wenn »auch der gut verschlossen gehaltene Goldschwefel in kurzer Zeit sehr oxydhaltig wird« wie Hr. Medicinal-Assessor Jahn (vergl. dieses *Arch. Bd. 22. pag. 60*) anführt, so dürfte wohl diese Oxydation von Nebenumständen abhängig gewesen sein, welche näher zu erforschen jedenfalls praktisch wichtig sein müsste.

H. Wr.
