

Siebenter Abschnitt.

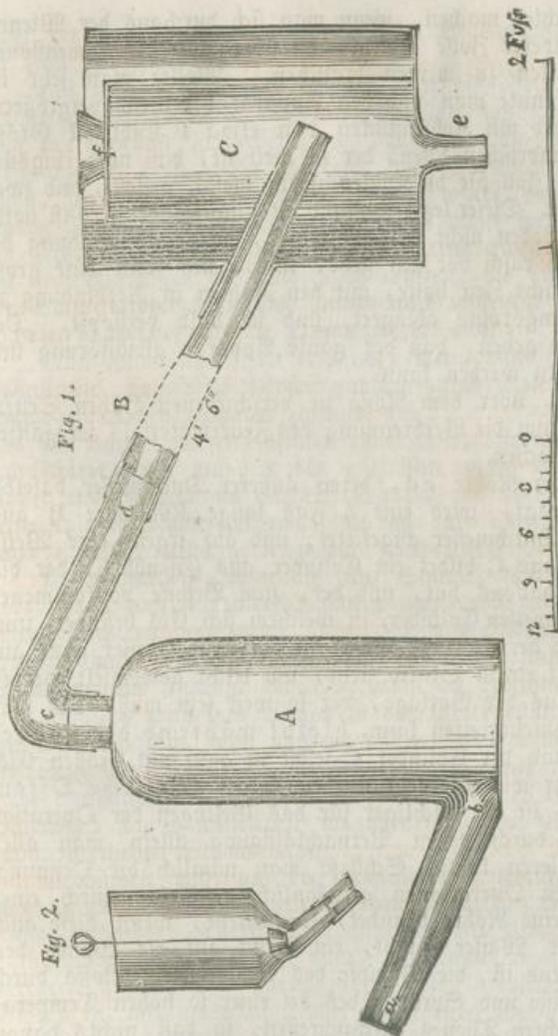
Von den Verbindungen des Schwefels mit den einfachen Stoffen; Sulphide.

Carboneum sulphuratum.

Sulphuretum s. Sulphidum Carbonei, Sulphur carbonatum, Carburetum Sulphuris, Alcohol Sulphuris; Schwefelkohlenstoff, Schwefelalkohol. Pharm. univ.

Bildung und Geschichte. Der Schwefelkohlenstoff bildet sich jedesmal da, wo Kohlenstoff und Schwefel mit einander bei einer Temperatur in Berührung kommen, die viel höher ist als die, bei welcher sich der Schwefel verflüchtigt; er findet sich natürlich, aber mit Quecksilber verbunden, in dem Quecksilberlebererz. Er wurde im Jahr 1796 von Lampadius bei der Behandlung des Schwefelkieses mit Kohle in hoher Temperatur entdeckt und Clement und Desormes stellen ihn, sechs Jahre später zuerst durch Leiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen dar; beide Chemiker, sowie auch später Berzelius und Marcet erkannten ihn als eine Verbindung von Schwefel und Kohlenstoff, und nannten ihn wegen seiner Flüchtigkeit Schwefelalkohol; Lampadius und mit ihm Berthollet d. J. betrachteten ihn anfangs als eine Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff und nannten ihn flüssigen Wasserstoffschwefel. Bessere Methoden zu seiner Darstellung suchten Brunner, Pleischl, Schrötter, Mulder, Wittstein u. A. zu ermitteln; als Arzneimittel schlugen ihn zuerst Lampadius und J. W. Döbereiner vor.

Darstellung. Die beste Methode zur Darstellung des Schwefelkohlenstoffs ist die von Schrötter angegebene, und wir geben sie hier mit dem in Anwendung kommenden Apparat und einzelnen Vorsichtsmaßregeln, wie sie im Archiv für Pharmacie 1842. XXX. S. 302 ff. von Schrötter beschrieben ist.



Der wichtigste und charakteristische Theil des Apparats ist das Gefäß, in welchem die Kohlen erhitzt werden, und wo sie mit den Schwefeldämpfen in Berührung kommen. Es ist in der Figur 1. mit A bezeichnet, und hat, wie man sieht, die Form eines Cylinders, der an seinem Boden mit einer aufsteigenden, etwas konisch zulaufenden Röhre ab zum Eintragen des Schwefels versehen ist, an seinem obern Ende aber in einen Hut zuläuft, auf welchem eine helmartige Röhre cd aufgesetzt wird, die zur Auffammlung u. Weiterleitung des gebildeten Schwefelkohlenstoffes dient.

Der ganze Apparat A und die Röhre cd müssen aus einem guten feuerfesten Thon gemacht werden, und es würde vorthelhaft sein, beide aus einem Stück zu ver-

fertigen, was bei einiger Geschicklichkeit des Arbeiters nicht schwer zu erreichen wäre. Ich war indes nie so glücklich, mit einem Apparat aus gutem Material zu arbeiten und mußte denselben, um ihn nur einigermaßen luftdicht zu machen, immer noch $\frac{1}{2}$ Zoll dick mit feuerfestem Thon beschlagen. Aus hessischer Thonmasse, aber auch aus dem Kapselthon der Porzellanfabriken verfertigt, müßte derselbe ganz vortreffliche Dienste leisten und Resultate geben, welche die von mir bisher erhaltenen wohl noch weit übertreffen würden. Der innere Durchmesser des Apparates beträgt 10, die Höhe 24 Zoll; alle andern Dimensionen können aus der Figur, die genau nach dem beigegeführten Maasstabe gezeichnet ist, gemessen werden.

Es wird keinen Unterschied machen, wenn man sich durchaus der Wiener, Pariser oder irgend anderer Zolle bedient, da überhaupt die Dimensionen nicht ängstlich beibehalten zu werden brauchen. Wollte man sehr im Großen arbeiten, so könnte man auch den Apparat bedeutend vergrößern. Der ganze Cylinder wird mit Kohlenstücken von etwa 1 Kubitzoll Größe angefüllt, in einen cylindrischen Ofen, der so weit ist, daß noch ringsum ein Raum von etwa 5 Zoll für die Kohlen übrig bleibt, gestellt, und zwar unmittelbar auf den Rost. Dieser letzte Umstand ist wichtig, denn es ist nothwendig, daß sich der Boden nicht zu stark erhize, damit die Bildung der Schwefeldämpfe nicht zu rasch vor sich gehe, indem sich sonst eine große Menge Schwefel, der nicht Zeit hatte, mit den Kohlen in Verbindung zu treten, in der Abführungsröhre ablagert, und sie bald verstopft. Der Ofen muß so viel Hitze geben, daß der ganze Apparat gleichförmig und stark rothglühend erhalten werden kann.

Es ist nothwendig, über dem Roste in verschiedenen Höhen Seitenöffnungen anzubringen, um die Verbrennung des Feuermaterials im ganzen Ofen gleichförmig zu machen.

An das Ende d der Röhre cd, deren äußerer Durchmesser daselbst wenigstens 2 Zoll beträgt, wird eine 4 Fuß lange Kühlröhre B aus Eisenblech von 4 Zoll Durchmesser angefittet, und auf irgend eine Weise gut geföhlt. Die Vorlage C bildet ein Cylinder aus Eisenblech, der die Einrichtung eines Spizballons hat, und der, zum Behufe vollkommener Abführung, mit einem zweiten Cylinder, in welchem sich Eis befindet, umgeben ist. Der Hals e der Vorlage taucht in eine mit Wasser ganz angefüllte Flasche, die auf einem Stativ steht, um leicht gewechselt werden zu können. Der Tubulus der Vorlage, der so weit sein muß, daß man mit der Hand bequem hineingreifen kann, bleibt während der ganzen Operation offen, und der Cylinder C selbst ist ganz mit großen Eisstücken gefüllt, die immer wieder erneuert werden. Das gänzliche Offenlassen der Vorlage ist ein wichtiger für das Gelingen der Operation wesentlicher Umstand, durch dessen Vernachlässigung allein man allen Schwefelkohlenstoff verlieren kann. Schließt man nämlich die Oeffnung, wie dies bei dergleichen Operationen gewöhnlich geschieht, durch einen Kork, in welchem sich eine Röhre befindet, so entsteht, wenn diese auch nur wenige Linien unter Wasser taucht, ein Druck auf die Wände des Apparates, der hinreichend ist, die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs durch die unzähligen feinen Ritze und Sprünge des bei einer so hohen Temperatur niemals ganz luftdichten Thones durchzupressen, so daß nichts davon in die Vorlage kommt. Man kann sich leicht von der Richtigkeit des Gesagten überzeugen, wenn man, während die Operation im besten Gange ist, den Tubulus auf die oben angegebene Art schließt; es geht bald nichts mehr über und man erhält, selbst nachdem man wieder Alles geöffnet hat, weniger als vorher. Uebrigens hat man bei gehöriger Kühlung keinen großen Verlust an Schwefelkohlenstoff beim offenen Tubulus zu befürchten, da die Dämpfe desselben ihrer großen Dichte (2,64) wegen, also gleich herabsinken und sich dann verdichten.

Der hier erwähnte Umstand verdient noch in vielen andern Fällen bei Destillationen im Großen Beachtung, denn oft erhält man, aus zu großer Aengstlichkeit, von dem Uebergehenden nichts zu verlieren, viel we-

niger der Destillationsproducte, als bei Beobachtung der obigen Vorsicht der Fall gewesen wäre.

Hat man den ganzen Apparat auf die oben beschriebene Weise zusammengestellt, so fängt man an, denselben langsam zu erwärmen. Dies muß mit Vorsicht geschehen und dauert wenigstens zwei Stunden. Die Oeffnung bei a ist während dieser Zeit mit einem konischen Stöpsel aus Thon, der vorher in Thonbrei getaucht wurde, verschlossen. Mit der steigenden Temperatur des Apparates geht immer mehr Wasser, begleitet von den gewöhnlichen Destillationsproducten des Holzes, über, und man muß mit dem Eintragen des Schwefels warten, bis dies aufgehört hat, indem der Schwefelkohlenstoff sonst unrein wird und eine lästige Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas die Operation begleitet.

Man kann daher Zeit ersparen, wenn man früher die Kohlen in gewöhnlichen unglasirten Töpfen gut durchglüht, sie aber nach ihrer Erkaltung bald in den Apparat einfüllt.

Um den Schwefel einfüllen zu können, öffnet man den Stöpsel bei a und schiebt dann etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Pfd. (560 bis 840 Gram.) in die Röhre und schließt sie wieder. Es beginnt eine starke Gasentwicklung, begleitet von Schwefelblumen, die sich bald allenthalben ablagern. Nach etwa einer Viertelstunde trägt man wieder Schwefel ein und so fort.

Es dauert oft länger als eine Stunde, bis Schwefelkohlenstoff übergeht, man darf sich indes dadurch nicht abschrecken lassen und muß nur getrost Schwefel eintragen, denn wenn der Apparat nicht einen großen Sprung hat, so erhält man denselben gewiß nach Verlauf von 4 bis 5 Stunden, vom Anfange der Operation an gerechnet, reichlich.

Anfangs wird das Wasser in der Vorlegeflasche trübe, dann schwarz und undurchsichtig, man muß es daher öfters wechseln, um den Fortgang der Operation beobachten zu können, auf einmal hat man die Freude, gelbe durchsichtige Kugeln, von der Größe einer Erbse, bis zu der einer Haselnuß, sich so schnell auf einander folgen zu sehen, daß sie fast einen ununterbrochenen Strom bilden.

Beobachtet man alle hier angegebenen Vorsichtsmaßregeln, so kann man in 12 bis 14 Stunden 38 bis 40 Pfd. (22 Kilogr.) Schwefelkohlenstoff erhalten. Hierzu sind ungefähr 50 Pfd. (25 Kilogr.) Schwefel nothwendig. Hieraus sieht man, daß immer noch viel Schwefelkohlenstoff verloren geht, wovon größtentheils die Unvollkommenheit der Apparate Schuld ist, mit denen ich bisher zu arbeiten Gelegenheit hatte.

Der so erhaltene Schwefelkohlenstoff enthält viel Schwefel aufgelöst, und ist, aller Vorsicht ungeachtet, mit etwas Holztheer verunreinigt.

Beim jedesmaligen Eintragen des Schwefels erleidet man einen nicht unbedeutenden Verlust, da sich ein Theil des Schwefelkohlenstoffs entzündet, was auch wegen der sich dabei bildenden schwefligen Säure lästig ist. Man kann diesen Uebelstand vermeiden, wenn man bei a einen 6 Zoll weiten und 12 Zoll hohen Cylinder von Eisenblech anbringt, in welchem man Schwefel bis zum Schmelzen erhitzt. Die Oeffnung am Boden dieses Gefäßes kann durch einen ganz einfach vom Spengler gearbeiteten Regal, geschlossen werden der an einem über das Gefäß emporragenden Draht befestigt ist, und der, wie Fig. 2. zeigt, so weit gehoben oder gesenkt werden kann, daß gerade so viel Schwefel zufließt, als man für nothwendig erachtet, was man aus dem Verlaufe der Operation bei einiger Aufmerksamkeit sehr

gut zu erzielen im Stande ist. Bei gehöriger Beachtung der hier angegebenen Vorsichtsmaßregeln wird man sich leicht diesen interessanten Körper, der immer noch zu hoch im Preise steht, in großer Menge verschaffen können, und es wird sich wahrscheinlich auch bei einem ausgedehnteren Studium desselben eine technische Anwendung dafür finden.“

Nach Lampadius stellt man den Schwefelkohlenstoff auf die Weise dar, daß man 12 bis 16 Theile fein gepulverten Schwefelkies oder Schwefelantimon mit 1 Theil feingepulverter Holzkohle vermenget, das Gemenge in eine porcellanene oder steinzeugene Retorte giebt, dieselbe in einen gut ziehenden Windofen setzt, an ihren Hals einen tubulirten Ballon setzt, welcher mit einer zweischenkligen Gasleitungsröhre versehen ist und, wenn alle Fugen gut verkittet sind und das Lutum trocken geworden ist, den äußeren längeren Schenkel der Gasleitungsröhre bis auf den Boden einer zum Theil mit kaltem Wasser angefüllten hohen Flasche führt; dann erhitzt man die Retorte anfangs schwach, nachher aber immer stärker und zuletzt bis zum lebhaften Glühen, wenn man mit Schwefelkies arbeitet, oder bis zum anfangenden Weißglühen, wenn Schwefelantimon in Arbeit genommen worden ist. Bei diesen Temperaturen wird der Schwefel der Schwefelmetalle entwickelt und verbindet sich mit dem Kohlenstoffe gänzlich, wenn er aus Schwefelantimon austritt, oder nur theilweise, wenn er aus Schwefelkies entwickelt wird; der gebildete Schwefelkohlenstoff verdichtet sich zum Theil in dem Ballon, zum Theil in der das Wasser enthaltenden Flasche, der aber aus dem Schwefelkies gleichzeitig aufstretende Schwefeldampf in dem Ballon, wo er von dem Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Man unterhält den hohen Hitzgrad so lange, als noch etwas in den Ballon und die Flasche übergeht, nimmt dann die Flasche weg und läßt den übrigen Apparat erkalten.

Eine größere Ausbeute von Schwefelkohlenstoff, wenn auch auf eine weniger einfache Weise, erhält man nach Clement und Desormes, wenn man ein mit gut ausgeglühten und fleingefüchteten Holzkohlen gefülltes Rohr von Porcellan oder besser von Gußeisen, welches inwendig mit einer Thonkruste überzogen worden ist, etwas geneigt in einen Reverberir-Ofen legt, an das untere Ende desselben entweder einen mit einer zweischenkligen Gasleitungsröhre versehenen tubulirten Kolben oder eine weite, rechtwinkelig gebogene Glasröhre kittet und den nach unten gekrümmten Theil der Glasröhre auf den Boden einer hohen, zur Hälfte mit eiskaltem Wasser angefüllten Flasche, deren Hals mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist, führt; in dem Kork setzt man eine zweite, an beiden Enden offene Glasröhre, damit durch dieselbe das gleichzeitig mit dem Schwefelwasserstoff sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas entweichen kann. Ist Alles vorgerichtet, so wird das Rohr nach und nach bis zum starken Rothglühen erhitzt, worauf man in das andere offene Ende desselben einige Stücke Schwefel bringt und mit einem gut passenden Stöpsel von Thon, Kreide oder Kork verschließt. Der in der Hitze schmelzende Schwefel fließt in den stärker erhitzten Theil des Rohrs, kocht und verwandelt sich in Schwefelgas, welches durch die glühenden Kohlen streicht und sich hier mit Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff verbindet, welcher dampfförmig durch den Kolben oder die weite Glasröhre in die Flasche übergeht, sich hier im Wasser verdichtet und als schwererer Körper zu Boden sinkt. Nach einigen Minuten öffnet man das verschlossene Ende des Rohrs und bringt

eine neue Quantität Schwefel hinein, welcher wiederum schmilzt, sich verflüchtigt und mit Kohlenstoff verbindet und fährt auf diese Weise fort, bis man eine hinreichende Quantität Schwefelkohlenstoff erhalten hat oder die Kohle in dem Rohr verzehrt ist. Auf diese Weise kann man in einem Tage 2 und noch mehrere Pfunde darstellen. — Dieser ähnliche Bereitungsmethoden des Schwefelkohlenstoffs, wo er auch in größerer Menge gewonnen wird, sind von Brunner und Fleischl angegeben worden. Nach Ersterem soll man zwei Graphittiegel, deren jeder ohngefähr 2 Pfund faßt, mit ihren Oeffnungen an einander schleifen, sie mit Kohlenstücken anfüllen und zusammenkitten; in dem Boden des oberen Tiegels sind zwei Oeffnungen gebohrt, von denen die eine zur Aufnahme einer hinreichend weiten und bis zum Boden des anderen Tiegels beinahe reichenden Glasröhre, die andern aber zur Aufnahme einer gekrümmten, 1 Zoll weiten irdenen Röhre dient. Der Apparat wird in einen gutziehenden Windofen gesetzt, an die irdene Röhre ein etwa 3 Fuß langer gläserner Vorstoß gesetzt, welcher in eine Woulff'sche Flasche, die nur so viel Wasser enthält, daß dieses keinen Druck ausübt, bis an den Boden reicht. Dann wird der Tiegelapparat bis zum Glühen erhitzt und, wenn dieses recht heftig ist, durch die Glasröhre ein zolllanges Schwefelstück eingebracht und die Röhre mit einem Kork verschlossen; der Schwefel fällt oder schmilzt zu Boden, verwandelt sich in Gas und verbindet sich in diesem Zustande mit der glühenden Kohle zu Schwefelkohlenstoff, welcher als Dampf durch die irdene Röhre und dem gläsernen Vorstoß streicht und sich in dem Wasser der Woulff'schen Flasche verdichtet. Man schiebt nach jeder Minute eine Schwefelstange durch das Glasrohr, verschließt sie jedesmal und erhält auf diese Weise in 2 Stunden $\frac{3}{4}$ bis 1 Pfund Schwefelkohlenstoff. — Fleischl wendet eine tubulirte irdene Retorte an, durch deren Tubulatur eine Porcellanröhre bis ohngefähr 1 $\frac{1}{2}$ Zoll von dem Boden der Retorte geführt ist, füllt die Retorte durch den Hals mit haselnußgroßen Kohlenstücken, setzt den Retortenhal mit einem gebogenen Vorstoß und zwei Flaschen in Verbindung, erhitzt bis zum Glühen und bringt nach und nach den Schwefel durch die jedesmal wieder zu verschließende Porcellanröhre, auf welche Weise er in einigen Stunden über 1 Pfund Schwefelkohlenstoff darstellen will. — Bei allen diesen Apparaten ist es nothwendig, daß die zur Fortleitung des Schwefelkohlenstoffes dienenden Röhren hinreichend weit sind, damit sie sich wegen des zugleich aufsteigenden und sich wieder verdichtenden Schwefeldampfes nicht verschließen können, und muß überhaupt auf die von Schrötter angegebenen Vorsichtsmaßregeln Rücksicht nehmen, dessen Verfahren überhaupt allen übrigen vorzuziehen ist, da es die größte Ausbeute an Schwefelkohlenstoff gewährt.

Blos der durch Zersetzung des Schwefelantimons mit Kohle erhaltene Schwefelkohlenstoff ist rein, während der aus Schwefelkies oder Schwefel und Kohle erhaltene immer Schwefel mechanisch aufgelöst enthält. Er wird sürerst von dem Wasser auf die Weise getrennt, daß man beide zugleich in einen langhalsigen Trichter gießt, welcher mit dem Finger verschlossen ist, den Trichter so lange ruhig hält, bis sich der schwerere Schwefelkohlenstoff zu Boden gesetzt hat, dann aber den Finger wegzieht und ihn durch einen in der Tubulatur einer kleinen Retorte sitzenden Trichter in diese laufen läßt, bis das Wasser nachsinkt und bald die Oeffnung erreicht, worauf man sie wieder verschließt und den wässerigen Theil weg-

gießt. Zur vollständigen Entwässerung muß man zuvor in die Retorte einige Stücke frisch geschmolzenen salzsauren Kalk geben; man fügt endlich an den Hals der Retorte eine mit Eis zu umgebende Vorlage und destillirt bei ohngefähr $+ 45^{\circ}$ C. über; das ganz farblose und klare Destillat wird in ganz luftdicht verschlossenen Gläsern an einem möglichst kühlen Orte aufbewahrt; es enthält gewöhnlich einen geringen Rückhalt von Schwefelwasserstoff, der ihm durch Schütteln mit Bleiweiß entzogen wird.

Erklärung. Der Schwefelkies, eine Verbindung von 1 Misch. Gew. Eisen und 2 Misch. Gew. Schwefel, entläßt in einer bis zum Rothglühen gesteigerten Temperatur $\frac{1}{4}$ des vorhandenen oder $\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Schwefel, welcher sich im Moment seines Freiwerdens in Gas verwandelt und sich zum Theil mit Kohlenstoff sättigt, Schwefelkohlenstoff bildend, der einen Theil des ungebundenen Schwefels mechanisch löst; eine gleiche Erklärung gilt für die unmittelbare Einwirkung des Schwefelgases auf glühende Kohle. Das Schwefelantimon entwickelt, für sich der stärksten Hitze ausgesetzt, keinen Schwefel, in Vermengung mit Kohle aber wird jener abgeschieden und gänzlich von der Kohle gebunden, so daß gar kein freier Schwefel auftritt; zugleich geht aber etwas braunes Schwefelantimon über, welches sich absetzt oder auch durch Rectification entfernt wird.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff stellt in reinem Zustande eine sehr dünnflüssige, wasserhelle Flüssigkeit von 1,272 spec. Gewicht und stark lichtbrechender Kraft dar; er ist sehr flüchtig und erregt beim Verdampfen im luftleeren wie im luftgefüllten Raume einen hohen Grad von Kälte, wird bei $- 50^{\circ}$ noch nicht fest, siedet zwischen $+ 42$ und 45° C., hat einen eigenthümlichen, durchdringenden, unangenehmen, gewürzhaften Geruch und einen feurig scharfen und gewürzhaften, zugleich Kühle erregenden Geschmack, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Oelen und ist ein Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor (von welchem er das Achtefache seines Gewichtes aufnimmt), Campher, Harze und viele andere organische Substanzen; seine Schwefellösung hinterläßt beim Verdampfen von der Luft den Schwefel in schönen, deutlichen Krystallen. Der Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und brennt unter Bildung von schwefeliger Säure und Kohlensäure mit blauer Flamme.

Prüfung. Der Schwefelkohlenstoff muß die angeführten Eigenschaften haben und sich, auf einem Uhrglas der freien bewegten Luft ausgesetzt, rasch verflüchtigen und vollständig verflüchtigen, wobei die äußere Wand des Uhrglases sich mit Eis belegt.

Anwendung. Der Schwefelkohlenstoff wirkt flüchtig erregend auf die sensiblen Thätigkeiten, ruft daher auch einen reizenden und wahrhaften Congestionszustand hervor, vermehrt die Herzthätigkeit und Wärmetemperatur, wirkt insbesondere auch auf das Hautsystem, die schleimabsondernden Organauskleidungen, die sero-fibrösen Häute und die Thätigkeit des Venensystems und vermehrt die Abscheidungen der Harn- und weißlichen Geschlechtsorgane und der Speicheldrüsen; in größeren Gaben verursacht er Leiden der Verdauungsorgane, starke Wallungen, Beschleunigung des Herz- und Pulschlagendes und Benommenheit des Hauptes. Man giebt ihn innerlich für sich auf Zucker, in Haferschleim oder Kuhmilch und in den weingeistigen und ätherischen Lösungen, bei Ohnmachten und Scheintod, gegen Gliedmaßenlähmung, chronische Sicht und Rheumatismen, besonders

gegen rein gichtische Affektionen, ferner gegen Menstruationsanomalien, und Dickwerden mit Verengerung der Speiseröhre, und äußerlich für sich als kühlendes Mittel, mit Weingeist, Camphor und fetten Oelen gegen chronische Gicht und Rheumatismen, gichtisch-rheumatischen Affektionen, Gichtknoten, rheumatisches Zahnweh und Frostanschwellungen.

Sulphur iodatum.

Joduretum Sulphuris; Schwefeljodür, Jodschwefel.

Allgemeines. Dieses seit einigen Jahren von Biett gegen chronische Hautaffektionen und insbesondere gegen Lepra, Tartarus, Psoriasis etc. in Salbenform angewendete Mittel soll nach der Angabe Sobereheim's, in dessen Handbuch der praktischen Arzneimittellehre, auf die Weise dargestellt werden, daß man ein inniges Gemenge von 4 Theilen Jod und 1 Theil Schwefel in einer gläsernen Retorte gelinde erhitzt, bis das überschüssige Jod verflüchtigt ist und das Schwefeljodür sich als eine nadelartig krystallisirte, stahlgraue, glänzende, dem Schwefelantimon ähnliche Masse darstellt, welche einen jodartigen Geruch hat, in höherer Temperatur das Jod entläßt und sich schon beim längeren Aufbewahren zersetzt.

Olea sulphurata.

Sulphureta oleosa, Balsami sulphuris. Schwefelbalsame.

Allgemeines. Die fetten und ätherischen Oele nehmen bei gelinder Hitze, d. h. noch ehe sie ihren Kochpunkt erreicht haben, eine größere Menge Schwefel auf und lassen ihn beim Erkalten in spizen octaëdrischen Krystallen niederfallen; zuweilen sind diese Krystalle auch roth, weshalb man sie Schwefelrubin nannte. Werden hingegen die Oele in höherer Temperatur mit Schwefel in Berührung gebracht, so beginnt unter Aufschäumen und starkem Erhitzen der Masse die gegenseitige chemische Einwirkung; nach Rodig verbindet sich hierbei der Schwefel mit dem Kohlenstoff und einem Theil des Wasserstoffes des Oeles, während der übrige Wasserstoff mit dem Sauerstoff Wasser bildet und zugleich Schwefelwasserstoff und etwas brenzliches Del und nach Harff auch Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas im Maximum und fester Schwefelkohlenstoff, aber kein flüssiger Schwefelkohlenstoff gebildet werden. Im Verhältniß der Schwefelmenge verändert sich das Del nach Harff in höheren Temperaturgraden zu einer dunkelrothen, mit Aegnatron nicht mehr verseifbaren Masse, so daß eine mit einer geringeren Menge Schwefel bereitete Verbindung als eine Lösung jener Masse in unverändertem Del zu betrachten ist; es wird hierbei Sauerstoff absorbiert, Wasserstoff und Kohlenstoff zum Theil von dem Sauerstoff, zum Theil von dem Schwefel gebunden und Kohlenstoff abgeschieden. Auch Aler nimmt zufolge seiner Versuche an, daß die Zersetzung des Oeles in einer Entziehung des Wasserstoffes durch den Schwefel und in Ausscheidung von Kohlenstoff bestehe, daß der Schwefel sich mit dem unveränderten Oele zu einer Masse von eigenthümlichen Eigenschaften verbinde und der Schwefelbalsam aus dieser Verbindung und einer Lösung von Schwefel in unzersehtem Oele bestehe. Reinsch hingegen betrachtet den Schwefelbalsam als eine seifenartige Verbindung, in welcher die gebildeten Fettsäuren, statt mit alkalischen Balsam, mit braunem Schwefeloryd verbunden seien, nach welcher Ansicht aber die von Westrumb beobachtete Bildung von Dralsäure in einer mehrere Jahre lang unberührt gestandenen Lösung von

Schwefel in Terpentinöl unerklärlich wäre, da diese bloß durch Drydation einer Kohlenwasserstoffverbindung entstanden sein kann, der Schwefel aber, wenn er als braunes Dryd vorhanden wäre, den zutretenden Sauerstoff aufgenommen und sich in Schwefelsäure verwandelt haben müßte, wodurch die Bildung von Dralsäure unmöglich ist.

In früheren Zeiten waren nun mehrere solcher Verbindungen officinell, von denen aber jetzt nur wenige noch in den Apotheken verlangt werden und manche Pharmacopöen dieselben gänzlich aus dem Arzneischatz verbannt haben. Als eine Grundlage für die noch officinellen Schwefelbalsame kann das *Oleum Lini sulphuratum*, *Balsamus Sulphuris simplex*, *Corpus pro balsamo Sulphuris*, geschwefeltes Leinöl, einfacher Schwefelbalsam, betrachtet werden. Man bereitet denselben auf die Weise, daß man die vorgeschriebene Menge Leinöl in einem sehr geräumigen irdenen Gefäße bis zum Sieden erhitzt, dann unter beständigem Umrühren nach und nach, in kleinen Portionen, feingepulverten Schwefel zusetzt und das Ganze noch so lange erhitzt, bis sich der Schwefel aufgelöst hat und die Lösung in der Kälte eine klebende, gelatinöse Masse von dunkelbrauner Farbe darstellt; man muß hierbei sehr vorsichtig sein, da die Masse nicht allein sehr stark schäumt, weshalb ein 10 bis 12mal größeres Gefäß, als das Volumen des Oels beträgt, genommen werden muß, sondern sich auch oft entzündet, in welchem Fall das Gefäß sogleich mit einem gut schließenden Deckel bedeckt und vom Feuer genommen werden muß. Nach dem Erkalten hat sich das Del in eine dunkelbraune, gelatinöse Masse verwandelt, welche sehr unangenehm riecht und sich in ätherischen und fetten Oelen löst. — Nach der Pharm. hass. werden auf 18 Unzen Leinöl 3 Unzen, nach der Pharm. boruss., slesv.-hols. und univ. auf 12 Unzen Leinöl 3 Unzen, nach der Pharm. hannov. auf 16 Unzen Leinöl 3 Unzen und nach der Pharm. saxon. auf 16 Unzen Leinöl 2 Unzen Schwefel genommen. Als *Balsamus Sulphuris terebinthinatus* oder *Oleum Terebinthinae sulphuratum*, geschwefeltes Terpenthinöl, terpenithinölkhaltiger Schwefelbalsam, wird nach den angegebenen Pharmacopöen, mit Ausnahme der churfürstlichen, eine Lösung von 1 Theil Schwefelbalsam in 3 Theilen Terpenthinöl vorräthig gehalten. — Wird hingegen in einer geräumigen Retorte Terpenthinöl mit dem vierten Theil seines Gewichtes Schwefel in Berührung gesetzt, und so lange erhitzt, bis die Hälfte des Oeles abdestillirt ist, so erhält man als Rückstand in der Retorte einen Schwefelbalsam, welcher weit stärker und durchdringender riecht, als die Lösung des geschwefelten Leinöles in Terpenthinöl. — Die übrigen zusammengesetzten Schwefelbalsame, wie der *Balsamus sulphuris anisatus*, *foeniculatus*, *benzoinatus* und *juniperatus*, werden wie der *Balsamus Sulphuris terebinthinatus* zusammengesetzt. Früher bereitete man sie durch unmittelbare Digestion des Schwefels mit den Oelen, wie auch die Pharm. würt. einen solchen *Balsamus Sulphuris anisatus*, *succinatus* und *terebinthinatus* aufgenommen hat; dieselbe Pharmacopöe führt auch noch einen *Balsamus Sulphuris amygdalatus* und einen *Balsamus Sulphuris Rulandi* auf; ersterer wird auf die Weise bereitet, daß 1 Theil Schwefel mit 6 Theilen Mandelöl einige Tage im Sandbad digerirt und nachher die rothe Flüssigkeit von dem ungelösten Schwefel abgegossen wird, soll also eigentlich nur eine Lösung, aber keine Verbindung des Schwefels mit Oel sein; letzterer wird auf die beim *Oleum Lini sulphuratum* angegebene Weise

bereitet, indem 2 Theile Schwefel mit 24 Theilen Leinöl bis zur Lösung gekocht und dann 5 Theile Terpenthinöl zugefetzt werden, womit in der gelindesten Wärme der gebildete einfache Schwefelbalsam bis zur Lösung digerirt wird.

Die Schwefelbalsame hatten früher großen Ruf und wurden innerlich gegen Kolik, catarrhalische Affektionen, Brustkrankheiten und bei Vergiftungen mit Arsenik oder Grünspan benutzt und dienen auch jetzt noch als Volksmittel; jetzt werden sie von den Aerzten gewöhnlich nur noch zum äußerlichen Gebrauch gegen kalte Geschwülste und Frostbeulen verschrieben.

Kali sulphuratum.

Sulphuretum s. Trisulphuretum s. Polysulphuretum Kalii s. Potassii, Kalium sulphuratum s. trisulphuratum, Hepar Sulphuris alcalinum s. kalinum s. salinum s. vulgare, Sapo Sulphuris; Schwefelkalkium, Dreifach-Schwefelkalkium, Schwefelkali, alkalische oder gemeine Schwefelleber, Kalischwefelleber, Schwefel-seife, Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Bildung und Geschichte. Das Schwefelkalkium bildet sich beim Erhitzen von Kalkium und Schwefel, bei Einwirkung des Schwefels auf kohlen-saures Kali in der Hitze, beim Erhitzen des schwefelsauren Kali mit Kohle oder Wasserstoffgas in verschlossenen Gefäßen und bei der Einwirkung von Kalilauge auf Schwefel, wobei jedoch verschiedene Schwefelungsstufen des Kalkiums entstehen. — Bereits im 8ten Jahrhundert unserer Zeitrechnung kannte Geber die Löslichkeit des Schwefels in Kalilauge und es ist wahrscheinlich, daß die Juden eine schwefelkalkhaltige Substanz zur Vertilgung ihres goldenen Kalbes auf dem Zuge von Aegypten nach dem gelobten Lande benutzten. Im 13ten Jahrhundert lehrte Albert von Bollstädt das trockne Schwefelkalkium durch Schmelzen eines Gemenges von Schwefel mit Weinsteinkali darstellen und im 15ten Jahrhundert kannte Basilius Valentinus nicht nur die Darstellung auf trockenem und nassem Wege, sondern auch mehrere Eigenschaften der Schwefelleber näher, als seine Vorgänger. Im Jahr 1751 beschrieb Macquer die Darstellung des Schwefelkalis und anderer Schwefelalkalien aus Kohle und schwefelsaurem Kali oder anderen schwefelsauren Alkalien und im Jahr 1766 setzte Spielmann die Verhältnisse zur Bereitung des officinellen Präparates zu 1 Theil Schwefel und 2 Theilen kohlen-saurem Kali fest, die auch jetzt noch die gebräuchlicheren sind, während Bucholz im Jahre 1800 darthat, daß die starke Glühhitze bei der Bereitung dieses Präparates unnöthig und unzweckmäßig sei und die Vereinigung beider Stoffe vortheilhafter in geringerer Hitze erfolge; im Jahr 1807 endlich stellte H. y. Davy reines Schwefelkalkium aus seinen beiden Elementen dar. Ueber die Natur der Schwefelverbindungen des Kalis wurden von Berthollet, Bauquelin und Gay-Lussac Versuche angestellt, die theils zu falschen, dem damaligen Standpunkt der Wissenschaft aber angemessenen Folgerungen, theils zu keiner Entscheidung führten, bis endlich Berzelius durch eine Reihe von Versuchen nachwies, daß sich das Radikal des Kalis mit dem Schwefel verbinde, aber diese Verbindungen in sieben verschiedenen Verhältnissen statifinden können und unser officinelles Präparat, dargestellt

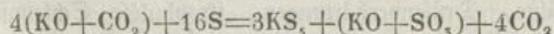
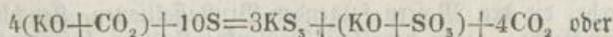
durch Schmelzen eines Gemenges von Schwefel und kohlenfaurem Kali, ein Dreifach-Schwefelkalkium mit schwefelsaurem Kali und, je nach den angewendeten Verhältnissen, mehr oder minder großen Mengen von unzersehtem kohlenfaurem Kali sei, weshalb es auch den Namen Trisulphuretum Kalii cum Sulphato kalico inmixto Carbonate kalico erhielt.

Darstellung. Man stellt das officinelle Schwefelkalkium auf die Weise dar, daß man ein Gemenge von Schwefel und kohlenfaurem Kali, welches zuvor scharf getrocknet worden ist, in einem hessischen oder eisernen bedeckten Tiegel erst langsam und dann so lange in schwacher Rothglühhitze schmilzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und Alles in eine homogene, dickflüssige, ruhig fließende, leberbraune Masse verwandelt ist, was man durch Umrühren mit einem eisernen Stab beschleunigen kann, worauf man sie in einen mit Mandelöl schwach ausgestrichenen eisernen Mörser ausgießt, nach dem Erstarren schnell gröblich pulvert und in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt. — Die Gewichtsverhältnisse werden von den Pharmacopöen verschieden vorgeschrieben; nämlich von der Pharm. bavar. auf 4 Theile kohlenfaures Kali 3 Theile, von der Pharm. hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac. und saxon. 2 Theile und von der Pharm. univ. und badens. auf 7 Theile kohlenfaures Kali 4 Theile Schwefel, welches letztere dasjenige Verhältniß ist, in welchem bei richtiger Schmelzung alles kohlenfaure Kali in Dreifach-Schwefelkalkium und schwefelsaures Kali verwandelt wird, während nach der Pharm. würt. ein mit überschüssigem Schwefel verbundenes und nach den übrigen Pharmacopöen ein mit unzersehtem kohlenfaurem Kali gemengtes Präparat erhalten wird. Die Pharm. hass., boruss., slesv.-hols., hannov. und saxon. gestatten für dasjenige Präparat, welches zum äußerlichen Gebrauch verwendet wird, statt des reinen kohlenfauren Kali gereinigte Pottasche mit dem Schwefel zu schmelzen.

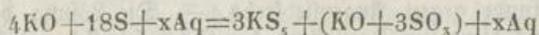
Die Zerlegung des schwefelsauren Kali durch Kohle, wie sie in manchen Apotheken behufs der Darstellung der Schwefelleber vorgenommen wird, liefert eine andere Schwefelverbindung, welche nicht statt der officinellen Schwefelleber verwendet werden darf, indem sie nur aus gleichem Mischungsgewichte Kalium und Schwefel besteht. — Das nach der Pharm. würt. darzustellende Präparat aus zwei Theilen kohlenfaurem Kali und 4 Theilen Schwefel ist nach Berzelius Fünffach-Schwefelkalkium mit schwefelsaurem Kali und bildet sich schon bei der Temperatur des schmelzenden Schwefels; nach dem Erkalten findet sich der überschüssige Schwefel aber in einer scharf begränzten Lage abgeschieden. — Erhitzt man 56 Theile des durch Zerlegung des schwefelsauren Kali mit Kohle erhaltenen Schwefelkalkiums — welches am besten durch nach und nach bis zum Weißglühen gesteigertes Erhitzen eines aus 4 Theilen schwefelsaurem Kali und 1 Theil Kohlenpulver bestehenden Gemenges erhalten wird — mit 72 Theilen Schwefel vermengt sehr gelinde bis zum Schmelzen, so erhält man ebenfalls Fünffach-Schwefelkalkium. — Eine Lösung des Fünffach-Schwefelkalkiums mit unterschwefeligaurem Kali ist der Liquor Kalii sulphurati s. Hepatis Sulphuris salini der Pharm. univ. oder diejenige Flüssigkeit, wie sie von der Pharm. bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov. und austriac. zur Darstellung der Schwefelmilch (s. Bd. 3. S. 25) zu bereiten vorgeschrieben wird. Man erhält diese Flüssigkeit frei von unterschwefeligaurem Kali, wenn man eine Lösung des

durch Reduktion des schwefelsauren Kali erhaltenen Schwefelkaliums in der doppelten Gewichtsmenge Wasser bis zum Sieden erhitzt und so lange Schwefel einträgt, als dieser gelöst wird, worauf man die Flüssigkeit mit dem Dreifachen ihres Gewichtes Wasser verdünnt und in verschlossenen Gefäßen 1 bis 2 Tage der Ruhe überläßt.

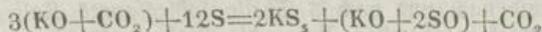
Erklärung. Schwefel und Kalium vereinigen sich leicht unter Feuerentwicklung zu Schwefelkalium; wirkt aber oxydirtes Kalium, dieses mag frei oder an Kohlensäure gebunden sein, in erhöhter Temperatur auf Schwefel, so bildet sich — je nach der Menge des letzteren — dreifach oder Fünffach-Schwefelkalium, indem immer $\frac{3}{4}$ des vorhandenen Kalis ihren Sauerstoff entlassen; dieser entweicht aber nicht, sondern verbindet sich mit einem andern Theil Schwefel zu Schwefelsäure, die gerade hinreichend ist, den noch unzersehten Theil von Kali zu sättigen; die Kohlensäure entweicht und verursacht das Schäumen der Masse; der Prozeß läßt sich durch die Formeln



am besten verständlichen. Wirkt hingegen hinreichender Schwefel auf in Wasser gelöstes Kali, so wird zwar auch ein Dreiviertel des vorhandenen Kalis desoxydirt, aber der freigewordene Sauerstoff verbindet sich dann mit dem Maximum von Schwefel zu unterschwefeliger Säure, welche sich mit dem unzersehten Kali verbindet; was durch die Formel



verständlich wird. Dasselbe findet auch dann noch statt, wenn Schwefel im Ueberschuß nur bei seinem Schmelzpunkt auf kohlen-saures Kali wirkt, nur daß das hier sich bildende unterschwefeligsäure Kali auf 1 Misch.-Gew. Basis 2 Misch.-Gew. Säure enthält, wie die Formel



ausdrückt; wird hingegen die Temperatur bis zur Rothglühhitze gesteigert, so bildet sich Dreifach-Schwefelkalium und das unterschwefeligsäure Kali zerfällt in schwefelsaures Kali, Schwefelkalium und Schwefel, wobei der Schwefel verdampft. — Wird schwefelsaures Kali mit Kohle vermengt hoher Temperatur ausgesetzt, so wird sowohl der Sauerstoff der Basis, wie der der Säure von dem Kohlenstoff angezogen, und entweicht als Kohlen-säuregas, während der Schwefel mit dem Kalium zu Einfach-Schwefelkalium verbunden bleibt, denn $(\text{KO} + \text{SO}_3) + 2\text{C} = \text{KS} + 2\text{CO}_2$; dieses Schwefelkalium kann sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege noch 4 Misch.-Gew. Schwefel aufnehmen und sich in Fünffach-Schwefelkalium verwandeln.

Eigenschaften. Das officinelle Schwefelkalium, die Schwefelleber, stellt im frisch bereiteten Zustande eine feste, dunkelbraunrothe Masse dar, die an der Luft schnell grünlich und bald darauf feucht wird, dabei schwach nach Schwefelwasserstoffgas riecht und endlich zerfließt; es hat einen

widerlich bitteren, alkalischen und schwefeligen Geschmack, löst sich in 2 Theilen Wasser und mit Hinterlassung des schwefelsauren (und kohlen-sauren) Kalis auch in Weingeist; die Lösungen werden an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abscheidung von Schwefel trübe und ent-lassen auf Zusatz von Säuren — unter Abscheidung von Schwefelmilch — Schwefelwasserstoffgas.

Prüfung. Das officielle Schwefelkalium muß die angeführten Eigen-schaften, sich ohne Erwärmung in Wasser zu einer fast klaren Flüssigkeit lösen und im concentrirten Zustande eine dunkelgelbe Lösung darstellen, welche auf Zusatz von Säuren viel Schwefelmilch fallen läßt; unvollstän-dige Löslichkeit in Wasser zeigt eine schlechte Bereitungsweise oder die Ver-wendung von unreiner Pottasche an.

Anwendung. Das Schwefelkalium wird als ein schweißtreibendes, lösendes, durchdringendes, säurewideriges Mittel innerlich in Pulvern und Pillen (unzweckmäßig), am Besten in reinen Lösungen gegen Krankheiten der Respirationsorgane, namentlich Kroup, chronische Lungen- und Luft-röhrenkatarrhe, die den Nasern folgenden Brustaffektionen, Keuchhusten und Lungenschwindsucht, gegen veraltete Drüsenkrankheiten, besonders veraltete Strophelgeschwülste, Drüsenverhärtungen, strophulöse Schleimflüsse und Kropf, gegen veraltete, tief eingewurzelte, mit krankhaften Metamorphosen verbundene gichtisch-rheumatische Affektionen, gegen Hautkrankheiten, nament-lich krätzig und flechtenartiger Natur, und gegen akute und chronische Metall-vergiftungen, namentlich gegen derartige Quecksilbervergiftungen und Blei- kolik benutzt; äußerlich dient es in Salben, Waschungen und Bädern gegen chronische Hautauschläge, namentlich gegen Krätz- und Flechtenausschlag, Kopfgriind, Kupferauschlag, Crusta lactea und Jucken der Haut und in der Augenheilkunde gegen Augenliedkrebs. — Die Lösung des Fünffach-Schwefelkaliums dient zur Darstellung der Schwefelmilch und die des Zwei-fach-Schwefelkaliums in der analytischen Chemie zur Trennung der Thon-erde und schweren Metalloxyde von Alkalien und Magnesia.

Als Tinctura Sulphuris ist von der Pharm. würt. eine Lösung von Dreifach-Schwefelkalium in Alkohol aufgenommen, welche auf die Weise bereitet werden soll, daß man $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefel in einem Tiegel zum Fluß bringt und nach und nach 3 Theile kohlen-saures Kali zusetzt, dann das Feuer verstärkt, bis alles fließt, die Masse ausgießt, pulverisirt und mit 10 Theilen Alkohol auszieht. Diese Lösung enthält nur reines Dreifach-schwefelkalium gelöst und wurde gegen Brustkrankheiten, Krätze und skorbutische Bereiterungen benutzt. Sie verdient einer näheren Berücksichtigung der Ärzte.

Vergiftungen mit Schwefelkalium geben sich kund durch den aus dem Mund entweichenden schwefeligen Geruch, und das daselbst und im Schlunde stattfindende Brennen mit Zusammenschnürung des letzteren, durch brennende Schmerzen in den ersten Wegen, Erbrechen anfangs schwefelhaltiger, dann mit Blut durchzogener Stoffe und überhaupt durch die Erscheinungen einer Magendarmentzündung, womit sich sehr kleine, fast unsichtbare Pulse, große Mattigkeit, Konvulsionen und andere Nervenzufälle verbinden. Man giebt bei nicht von selbst erfolgendem Erbrechen Ipecacuanha, verdünnte Getränke in reichlicher Menge, dann in öfteren Gaben Chlor-natrium oder Chlor-kalk, in Ermangelung dessen viel fettes Del und zuletzt antiphlogistische Mittel.

Natrum sulphuratum, Sulphuretum s. Trisulphuretum Natrii s. Sodii, Natrium s. Sodium sulphuratum, Hepar Sulphuris natrinum;

Schwefelnatrium, Dreifach-Schwefelnatrium, Schwefelnatron, Natronschwefelleber. Pharm. univ.

Allgemeines. Das Natrium verbindet sich mit dem Schwefel ebenfalls in 7 verschiedenen Verhältnissen; die dem officiellen Schwefelkalium entsprechende Verbindung erhält man durch gelindes Zusammenschmelzen von 27 Theilen vollkommen trockenem, kohlensaurem Natron und 20 Theilen Schwefel, bis die Masse ruhig fließt, worauf man sie in einen mit Del ausgestrichenen eisernen Mörser ausgießt und gröblich gepulvert in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Das Dreifach-Schwefelnatrium ist dem Schwefelkalium ähnlich, enthält auf 3 Theile Schwefelnatrium ohngefähr 1 Theil schwefelsaures Natron und kann wie jenes benutzt werden, jedoch ist es um $\frac{1}{3}$ frätiger. Die Lösung des Fünffach-Schwefelnatriums wird ebenfalls durch Lösen von Schwefel in ätzender Natronlauge erhalten.

Ammonium sulphuratum.

Sulphuretum Ammonii; Schwefelammonium.

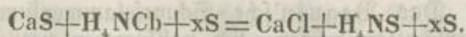
Allgemeines. Das Ammonium kann, wie das Kalium oder Natrium, ebenfalls mit dem Schwefel verschiedene Verbindungen bilden, welche am leichtesten durch Zersetzung der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit Salmiak dargestellt werden. Ein dem Einfach-Schwefelkalium entsprechendes Schwefelammonium wird gebildet, wenn 1 Volumen Ammoniakgas mit $1\frac{1}{2}$ Volumen Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommt, wo sich beide verdichten und krystallisiren; diese Verbindung ist nicht officinell, sondern Bisulphuretum Ammonii, Hepar Sulphuris volatilis, Spiritus Sulphuris volatilis s. fumans Beguini, Liquor fumans Boyli; Zweifach-Schwefelammonium, flüchtige Schwefelleber, Beguin's flüchtiger oder rauchender Schwefelgeist, Boyle's rauchende Flüssigkeit. Pharm. austriac., saxon. et univ.

Geschichte. Eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums wurde zuerst von Beguin im Jahr 1608 durch Destillation eines Gemenges von Kalk, Schwefel und Salmiak dargestellt und im Jahr 1676 von Boyle genauer beschrieben; jedoch scheint schon früher Basil. Valentinus dieselbe gekannt zu haben. Berthollet untersuchte diese Verbindung und erkannte sie als eine Verbindung von Ammoniak mit Schwefel und Schwefelwasserstoff, weshalb sie auch Sulphuretum Ammoniae sulphuratum, Ammoniacum hydrothionicum, Hydrosulphuretum Ammoniae benannt worden ist; den anderen Schwefelverbindungen analog ist sie nach den Untersuchungen Berthollet's in der neuen Sprache ein Zweifach-Schwefelammonium. Friedr. Hoffmann veränderte 1736 die Verhältnisse zwischen Kalk, Schwefel und Salmiak und Trommsdorff stellte sie zuerst durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefel und Schwefelwasserstoffgas auf Ammoniakflüssigkeit dar.

Darstellung. Man stellt dieses Präparat nach der Pharm. austriac. und univ. auf die Weise dar, daß man ein inniges Gemenge aus 3 Theilen Schwefelblumen, 6 Theilen Salmiak und 6 (nach der Pharm. austr. 21) Theilen Aetzalkali schnell in eine Retorte bringt und an diese eine Vorlage mit 2 Theilen — nach der Pharm. austr. 6 Theilen Wasser — so anfügt, daß der Hals der Retorte in das Wasser taucht; dann erhitzt man den

Inhalt derselben bei allmählig verstärkter Kohlenfeuer so lange, bis sich keine gelbe Flüssigkeit mehr in dem Retortenhalse sammelt; während der ganzen Operation muß die Vorlage fortwährend mit kaltem Wasser abgekühlt werden. Die übergegangene pomeranzengelbe Flüssigkeit wird in kleine Gläser gefüllt und diese luftdicht verschlossen. — Die Pharm. saxon. hat das von Trommsdorff vorgeschlagene Verfahren zur Darstellung dieses Präparates aufgenommen; man soll nämlich in einem hohen cylindrischen Glase 6 Theile Ammoniakflüssigkeit mit 1 Theil Schwefelblumen in Berührung setzen und so lange mittels einer zweifachen, bis an den Boden des Glases reichenden Gasleitungsröhre unter öfterem Umschwenken der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas einströmen lassen, bis aller Schwefel gelöst ist, worauf die gelbe Flüssigkeit in kleinen Gläsern aufbewahrt wird. Ein reines Zweifach-Schwefelammonium erhält man übrigens nach keiner dieser Vorschriften, indem die Menge des Schwefels bei der letzten Methode zu groß ist und sich zum Theil Dreifach-Schwefelammonium bilden muß, wenn man nicht eine sehr gesättigte Ammoniakflüssigkeit anwendet, nach der ersten Vorschrift die Menge des Schwefels aber zu gering ist und sich neben Zweifach-Schwefelammonium auch Einfach-Schwefelammonium bilden muß oder vielmehr letzteres findet nicht hinreichenden Schwefel vor, um das erstere zu bilden. — Ein gleichmäßiges und aus reinem Zweifach-Schwefelammonium bestehendes Präparat kann nur dann erhalten werden, wenn man auf 32 Gewichtstheile Schwefel 54 Gewichtstheile Salmiak und eben so viel oder eine etwas größere Menge Kalk oder auf 37 Gewichtstheile reines Schwefelkalkium 16 Gewichtstheile Schwefel und 54 Gewichtstheile Salmiak wirken läßt und die in der Hitze sich bildende Verbindung in 54 Gewichtstheile kalt gehaltenes Wasser leitet. Nimmt man im ersten Falle 48 Gewichtstheile, im letzten Falle 32 Gewichtstheile Schwefel in die Mischung, so wird das Dreifach-Schwefelammonium erhalten. — Wird bei einer dieser Zerlegungen gar kein Wasser vorgeschlagen, aber die Vorlage mit Eis so viel wie möglich abgekühlt, so erhält man wasserleeres, ebenfalls flüssiges, aber sehr flüchtiges Schwefelammonium.

Erklärung. Wenn Schwefel, Salmiak und Kalk mit einander vermischt erhitzt werden, so wird anfangs reines Ammoniak entwickelt, dann tritt Einfach-Schwefelammonium in Krystallen auf, welches sich in der nachfolgenden Flüssigkeit löst und mit dieser die rauchende Verbindung darstellt; demnach wirkt also zuerst der Kalk zerlegend auf den Salmiak, so daß Ammoniak frei wird, dann verbindet sich aber ein Theil Schwefel mit dem Wasserstoff der Salzsäure des Salmiaks zu Schwefelwasserstoff, welches mit Ammoniak Einfach-Schwefelammonium bildet, das eine noch größere Menge Schwefel aufnehmen kann; ein Theil des Kalkes verwandelt sich durch das Chlor der Salzsäure zu Chlorcalcium, der dadurch freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit einem Theil Schwefel zu Schwefelsäure, die mit dem andern Theil Kalk schwefelsauren Kalk bildet. Eine einfachere Erklärung läßt sich von dem Proceß geben, wo Schwefelcalcium, Salmiak und Schwefel auf einander wirken; zuerst wirken Schwefelcalcium und Salmiak auf einander zerlegend, so daß sich Chlorcalcium und Einfach-Schwefelammonium bilden, welches letztere aber im Bildungsmoment bei der Berührung mit Schwefel noch 1 oder mehrere Mischungsgewichte aufnimmt, was durch nachstehende Formel verständlich wird:



Diese Verbindung findet auch auf nassem Wege statt, wenn Schwefel und Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen, wo sich erst Einfach-Schwefelammonium bildet, welches den vorhandenen Schwefel bindet.

Eigenschaften. Das durch Zersetzung von Kalk, Salmiak und Schwefel erhaltene Präparat ist eine goldgelbe Flüssigkeit von öligter Consistenz, ist flüchtig, raucht stark an der Luft — bedingt durch die Drydation des Dampfes in der Luft — riecht eigenthümlich ammoniakalisch und nach Schwefelwasserstoff, löst in Berührung mit Schwefel nach und nach eine große Menge desselben auf, raucht aber dann nicht mehr an der Luft, und wird, wie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Ammoniakflüssigkeit und Schwefel erhaltene, nicht rauchende Flüssigkeit durch Säure zerlegt, wobei sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Schwefel absetzt.

Sulphuretum Ammonii cum Sulphureto Hydrogenii, Hydrosulphuretum Ammonii, Ammonium hydrothionicum, Liquor Ammonii sulphurati s. hydrothionici; Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Hydrothionschwefelammonium, Schwefelwasserstoffammoniak, schwefelwasserstoffsaures oder hydrothionsaures Ammoniak, geschwefelte Ammoniakflüssigkeit. Pharm. bavar., hass., borus., slesv.-hols., hannov. et univ.

Bildung, Geschichte, Darstellung und Eigenschaften. Das Einfach-Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer sehr flüchtigen, aber krystallisirbaren Verbindung, welche zuerst von Kirwan im wasserfreien Zustand dargestellt, von Thénard weiter untersucht und von Berzelius als ein Schwefelsalz, in welchem das Einfach-Schwefelammonium die Rolle der Basis spielt, erkannt worden ist. Man erhält es in seiner wässrigen Lösung leicht dadurch, daß man in Ammoniakflüssigkeit, welches sich in einem hohen Glase befindet, das mit einem durchbohrten Kork verschlossen und mit kaltem Wasser umgeben ist, so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis dieses nicht mehr absorbiert wird, d. h. die aus der Mündung der nur einige Zolle in die Flüssigkeit reichenden Gasleitungsröhre hervortretenden Gasblasen ohne Raumverminderung durch die Flüssigkeit streichen. Es ist sehr zweckmäßig, hierzu das Schwefelwasserstoffgas aus einem Schwefeleisen zu entwickeln, welches zugleich noch metallisches Eisen enthält, indem sich dabei neben Schwefelwasserstoffgas auch etwas reines Wasserstoffgas entwickelt, welches aber nicht in der Ammoniakflüssigkeit löslich, daher diese durchstreicht und an der Oberfläche hervortretend die daselbst befindliche sauerstoffhaltige Luft verdrängt, also während der Bereitung keine theilweise Zersetzung des Präparates stattfinden kann. Die mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Ammoniakflüssigkeit ist eine Lösung von schwefelwasserstoffsaurem Schwefelammonium in Wasser, was durch $\text{H}_2\text{N} + 2\text{HS} = \text{H}_2\text{NS} + \text{HS}$ versinnlicht wird, ist anfangs farblos und unangenehm riechend, wird aber durch den Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes schnell gelb, wobei sich zuerst Zweifachschwefelammonium und dann unterschwefeligsaures Ammoniumoryd bildet und Schwefel abscheidet, muß daher nur in kleinen, gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Prüfung. Das Beguin'sche Schwefelammonium muß die oben angegebenen Eigenschaften besitzen, sich vollkommen verflüchtigen und bei Zusatz von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Schwefelmilch fallen lassen; die Lösung des schwefelwasserstoffsauren Schwefelammoniums hingegen darf gar nicht oder nur wenig gefärbt sein und muß bei der Vermischung mit Säuren brausend Schwefelwasserstoffgas entwickeln, darf aber dabei keinen Schwefel fallen lassen. Solche Flüssigkeit, welche in dem Glas schon Schwefel in Schichten abgesetzt hat, ist zu verwerfen.

Anwendung. Das Schwefelammonium wirkt durchdringend reizend und verursacht in größeren Gaben dem Schwefelkalkium ähnliche Erscheinungen. Es wird, besonders das Beguin'sche Präparat, innerlich gegen Harnruhr, veraltete Katarrhaleiden und atonische Schleimflüsse, namentlich gegen Blasenkatarrh und weißen Fluß und innerlich und äußerlich gegen veraltete Gichtformen und gichtische Lähmungen angewendet. Das schwefelwasserstoffsaure Schwefelammonium wird vorzüglich in der analytischen Chemie zur Fällung der in Säuren gelösten Erzmetsalloyde benutzt.

Eine Lösung von 1 Theil des Beguin'schen Präparates in 3 Theilen Alkohol ist der Liquor antipodagricus s. Tinctura Sulphuris volatilis Hoffmanni, welcher früher officinell war.

Calcaria sulphurata.

Sulphuratum Calcii s. calcicum, Calcium sulphuratum, Hepar Sulphuris calcareum; Schwefelcalcium, Schwefelkalk, Kalkschwefelleber, kalkerdige Schwefelleber. Pharm. bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Geschichte. Eine Auflösung des Schwefels in Kalk und Wasser kannte man wahrscheinlich schon in den frühesten Zeiten; aber erst mit Gewisheit läßt sich von einer solchen Auflösung aus dem Ende des 17. Jahrhunderts berichten, wo man sie zur Schwefelmilchbereitung darstellte, und Canton bereitete im Jahr 1768 das Schwefelcalcium auf pyrochemischem Wege, indem er Austerschalen mit Schwefel glühte; da das dadurch erhaltene Präparat, nach dem Aussetzen an das Licht im Dunkeln zu leuchten anfing, so wurde es Canton's Phosphor oder Lichtmagnet genannt. Die wahre Natur der sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege erhaltenen Verbindungen zwischen Kalk und Schwefel wurde jedoch erst von Bauquelin im Jahr 1818 und noch später von Berzelius erforscht.

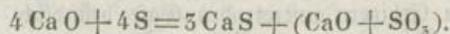
Darstellung. Man kann das officinelle Schwefelcalcium entweder durch Glühen von ägendem oder kohlenjaurem Kalk mit Schwefel oder durch Zersetzung des schwefelsauren Kalkes mit Kohle darstellen. Beide Arten der Bereitung sind von den angegebenen Pharmacopäen aufgenommen worden, nur daß bei Befolgung der ersteren Methode immer ägender Kalk verwendet wird, wie nämlich die Pharm. bavar., hass., hannov., austriac., badens. et univ. vorschreiben, nach welchen ein Gemenge von Aezkalk und Schwefel in einem hessischen Tiegel mit einer ohngefähr 1 Zoll hohen Lage Kalkpulver bedeckt und erhitzt wird. Je nach der stattfindenden Temperatur erhält man aber verschiedene Präparate; wird nämlich nur gelinde erhitzt, so bildet sich neben Schwefelcalcium auch unterschwefeligsaurer

Kalk, in höherer Temperatur aber schwefelsaurer Kalk; die Bildung des schwefelsauren Kalkes neben dem Schwefelcalcium wird aber beabsichtigt und deshalb muß das Gemenge nach anfangs gelinder Erhizung $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde stark roth geglüht werden. Die Verhältnisse zwischen Schwefel und Kalk werden von den Pharmacopöen verschieden angegeben, nämlich von der Pharm. bavar. gleiche Theile Kalkhydrat und Schwefelblumen, von der Pharm. badens. und univ. ebenfalls gleiche Theile, aber Aezkalk, von der Pharm. hass. 12 Theile gebrannte Austerschalen und 10 Theile Schwefel, von der Pharm. austriac. 1 Theil Schwefel und 2 Theile Aezkalk und von der Pharm. hannov. $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefel und 1 Theil Aezkalk; das richtige Verhältniß ist auf 114 Theile Aezkalk, 64 Theile oder etwas mehr Schwefel; der mehr zugeetzte Schwefel verflüchtigt sich bei der Erhizung. Um ein gleichmäßiges Durchglühen des Gemenges zu bezwecken, schreibt die Pharm. badens. vor, nicht mehr als 16 Unzen, die Pharm. bavar. aber ein 24 Unzen nicht übersteigendes Gemenge auf einmal zu erhizen. — Die Pharm. horuss., slesv.-hols. und saxon. lassen das Schwefelcalcium durch Zersezung des schwefelsauren Kalkes mit Kohle darstellen; um jedoch ein dem vorigen Präparat ähnliches zu erhalten, werden auf 7 Theile schwefelsauren Kalk nur 1 Theil Kohle genommen, welche nur $5\frac{2}{3}$ Theile des ersteren zersezzen kann. Der schwefelsaure Kalk — der natürlich vorkommende Gyps oder das noch reinere Frauenglas — muß zuvor bei gelinder Hitze entwässert oder gebrannt, dann auf das Feinste gepulvert und mit höchst fein gepulverter Holzkohle vermengt werden, worauf man das Gemenge in einem Tiegel fest einstampft, diesen bedeckt und ihn bei lebhaftem Kohlenfeuer eine Stunde lang oder so lange glüht, bis der Inhalt desselben weiß oder weißgrau geworden ist und eine kleine Probe durch verdünnte Salzsäure brausend ganz oder fast gänzlich gelöst wird. Die glühende Masse wird dann mit Kohlenstaub bedeckt, damit sich ihr oberflächlicher Theil nicht wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydire, der Abkühlung überlassen und zuletzt, nach Wegnahme der Kohlendecke, in wohl zu verschließende, trockene Gläser gebracht. Will man sehr große Massen des Schwefelcalciums auf einmal darstellen, so bringt man das hierzu erforderliche Gemenge von Gyps- und Kohlenpulver in einen oder mehrere irdene Töpfe, stampft es hier fest ein, bedeckt die Töpfe mit einem durch Lehm luftdicht zu verschließenden Deckel, in welchem eine kleine Oeffnung zur Entweichung der beim Erhizen auftretenden Gase befindlich ist, und setzt sie mit dem übrigen Geschirre in einen in Brand gesetzt werdenden Töpferofen, aus welchem die das gebildete Schwefelcalcium enthaltenden Töpfe nicht eher herausgenommen werden, als die übrigen Geschirre. — Durch Erhizen eines mit Kreide bedeckten Gemenges von 1 Theil gereinigtem Schwefel und 2 Theilen Austerschalen oder Kreidepulver und nachheriges $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ stündiges Glühen erhält man ebenfalls ein den vorigen ähnliches Präparat, welches immer ein Sulphuretum Calcii cum Sulphate calcico ist. — Ein reines Schwefelcalcium kann nur dann gewonnen werden, wenn man auf den Gyps eine größere Menge Kohle wirken läßt oder, noch reiner nach Liebig's Angabe in seiner Ausgabe der Geiger'schen Pharmacie, durch Glühen von schwefelsaurem Kalk in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel. — Ein für sehr viele Zwecke als ein sehr vorzügliches Präparat dienendes Schwefelcalcium erhält man auch, wenn man ein Gemenge von 4 Theilen gebranntem Gyps und 1 Theil Kohlenpulver mit einem Kleister aus $\frac{1}{2}$ Theil Roggenmehl mit

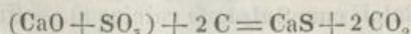
der hinreichenden Menge Wasser zu einem steifen Teig anstößt und aus diesem Kugeln oder Cylinder formt, welche nach dem Trocknen zwischen Kohlen geschichtet und mit diesen in Brand gesetzt werden; so wie der Ofen in voller Gluth ist, werden alle Züge geschlossen und die Oeffnung des Ofens mit Ziegelsteinen und Asche bedeckt; nach 5 bis 6 Stunden ist Alles so weit abgekühlt, daß das gebildete Schwefelcalcium, welches noch die Form der Kugeln oder Cylinder hat, herausgenommen, zerrieben und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden kann.

Als *Liquor Polysulphureti Calcii s. Calcariae sulphuratae s. Hepatis Sulphuris calcarei* hat die Pharm. univ. eine Vorschrift zur Bereitung einer Lösung von Fünffach-Schwefelcalcium gegeben, welche zur Darstellung von Schwefelmilch dient. Man soll 1 Pfund Aetzkalk in größeren Stücken in einem gußeisernen Kessel mit 6 Pfund warmem Wasser übergießen, einen Deckel aufsetzen und Alles sich überlassen, bis der Kalk gänzlich in eine gleichmäßige milchige Flüssigkeit verwandelt ist, welche mit 20 Unzen Schwefelblumen, die zuvor etwas mit Wasser befeuchtet worden sind, und 20 Pfund Wasser vermischt, eine ganze Stunde hindurch gekocht wird, worauf man den Kessel wieder mit dem Deckel verschließt, ihn der Ruhe überläßt und am folgenden Tag die helle Flüssigkeit mittels eines Hebers abgießt, den Bodensatz aber wiederum mit 20 bis 30 Pfund Wasser übergießt, kocht und die klare Flüssigkeit zu der ersten gibt. Man erhält eine gleiche Lösung, wenn man Einfach-Schwefelcalcium mit Schwefel und Wasser kocht.

Erklärung. Diese ist der der Bildung des Schwefelcalciums gleich; wirken nämlich Schwefel und Kalk auf trockenem Wege aufeinander, so wird $\frac{3}{4}$ des Kalkes desoxydirt und der Schwefel verbindet sich mit dem Calcium zu Schwefelcalcium wobei ein Ueberschuß von Schwefel keine andere Verbindung verursacht, indem auf trockenem Wege nur diese entsteht, der Ueberschuß von jenem aber entweicht; der freigewordene Sauerstoff verbindet sich, wenn die Temperatur hinreichend hoch ist, mit einem anderen Theil Schwefel zu Schwefelsäure und diese mit dem unzerlegten $\frac{1}{4}$ Kalk zu schwefelsaurem Kalk, welcher dem gebildeten Schwefelcalcium beigemengt bleibt; der Proceß wird durch nachstehende Formel verfinnlicht:

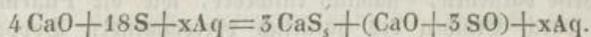


Wird Gyps d. h. schwefelsaurer Kalk mit der hinreichenden Menge Kohle geglüht, so zieht diese den Sauerstoff des Kalkes und den der Schwefelsäure an und verwandelt sich in Kohlenäuregas oder Kohlenoxydgas und Schwefel und Calcium treten zu Schwefelcalcium zusammen, denn



In den von den Pharmacopöen angegebenen Verhältnissen zwischen Gyps und Kohle ist letztere nicht hinreichend, um jenen vollständig zu zersetzen, denn auf 68,5 Th. des ersteren sind wenigstens 12 Theile der letzteren erforderlich, wornach auf 7 Theile Gyps $1\frac{1}{2}$ Th. Kohle genommen werden müßten. 1 Th. Kohle zerlegt nur 5,7 Thl. Gyps zu 2,89 Th. Schwefelcalcium, welche mit $1\frac{1}{3}$ Th. Gyps vermengt in derselben Art zusammengesetzt ist,

als das durch Glühen von Kalk und Schwefel erhaltene Präparat, nur daß man bei gehörig starkem Glühen immer sicher ist, ein ganz gleichmäßiges Präparat zu erhalten, was bei der Darstellung aus Schwefel und Kalk nicht immer der Fall ist. Beim Kochen von Kalk und Schwefel mit Wasser werden $\frac{3}{4}$ des ersteren reducirt und nehmen in diesem Zustande statt eines Äquivalentes Sauerstoff 5 Äquivalente Schwefel auf, der freierwerdende Sauerstoff verbindet sich aber mit Schwefel zu unterschwefeliger Säure, welche sich wiederum mit dem unzersehten $\frac{1}{4}$ Kalk zu unterschwefeligsäurem Kalk verbindet. Der Proceß wird durch nachstehende Formel verdeutlicht:



Eigenschaften. Das officinelle Schwefelcalcium stellt eine weiße oder weißgraue, oft auch röthlich erscheinende, pulverige Masse dar, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt nachher im Dunkeln leuchtet, in verschlossenen Gefäßen feuerbeständig und unschmelzbar ist, keinen Geruch hat, in feuchter Luft aber bald nach Schwefelwasserstoff riecht, einen ägenden und schwefeligen Geschmack besitzt, bei Luftzutritt sich nach und nach in unterschwefeligsäurem Kalk verwandelt und sich in Wasser nur schwierig und in geringer Menge löst. — Die Fünffach-Schwefelcalciumlösung stellt eine dunkelgelbe Flüssigkeit dar, welche im concentrirten Zustande in verschlossenen Gefäßen nach einigen Monaten hyacinthrothe, regelmäßige vier- und sechseckige Säulen absetzt, die eine Verbindung von 2 Misch-Gew. Doppelt-Schwefelcalcium und 3 Misch-Gew. Wasser sind. Die Lösung des Einfach-, wie des Fünffach-Schwefelcalciums entwickeln bei Berührung mit Säuren Schwefelwasserstoffgas, letztere unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

Prüfung. Das officinelle Schwefelcalcium muß frei von Kohlensäure sein, was man daran erkennt, daß eine Quantität des aus ihm durch Säuren entwickelten Gases vollständig durch Kalkwasser absorbirt wird, ohne dieses zu trüben.

Anwendung. Das Schwefelcalcium wirkt reizend, absorbirend und schweißtreibend und wird, jedoch selten, innerlich in Pulvern und Pillen gegen Lungenschwindsucht, Sicht und chronische Rheumatismen, häufiger aber äußerlich in Bädern, Waschungen und Salben gegen chronische Hautausschläge und insbesondere gegen Krätzeauschlag benutzt. Sonst wird es noch zur Darstellung der Hahnemann'schen Weinprobe und von Schwefelwasserstoffgas benutzt.

Baria s. Baryta sulphurata, Sulphuretum Barytii s. baryticum, Barium sulphuratum; Schwefelbarium, geschwefelte Baryterde. Die Darstellung dieses zur Bereitung des reinen und des salzsauren Barytes dienenden Präparates ist bei diesen angegeben worden. Es löst in Berührung mit Wasser noch eine größere Menge Schwefel zu Fünffach-Schwefelbarium auf, weshalb man mit der Bereitung des salzsauren Barytes die von Schwefelmilch verbinden kann, indem diese mit Schwefel gesättigte und filtrirte Lösung bei der Behandlung mit Salzsäure beide Präparate liefert.

Ferrum sulphuratum.

Sulphuretum ferrosium; Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfuret, geschwefeltes Eisen.

Allgemeines. Das Eisen kann sich mit dem Schwefel in 3, nach Arfvedson in 5 verschiedenen Verhältnissen mit Schwefel verbinden; von diesen Verbindungen ist jedoch für den Pharmaceuten nur die aus gleichen Mischungsgewichten bestehende Verbindung und auch nur in sofern von Interesse, als sie zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases, aber nicht als Heilmittel angewendet wird. Man kann dieselbe auf verschiedene Weise darstellen, nämlich entweder, wie die Pharm. hannov. vorschreibt, durch Erhitzen des natürlich vorkommenden Doppelt-Schwefeleisens — des Schwefelkieses — in verschlossenen Gefäßen, bis der überschüssige Schwefel verdampft ist, oder nach der Pharm. slesv.-hols., hannov., badens. univ. durch Glühen eines Gemenges von Eisenfeile und Schwefel oder nach der Pharm. bavar. hass. und saxon. durch gelindes Erwärmen eines mit Wasser befeuchteten Gemenges von Eisenfeile und Schwefel; oder man erhitzt eine Eisenstange bis zum Weißglühen und bestreicht sie oberhalb einer mit Wasser gefüllten Schale mit Schwefel, wo das Schwefeleisen in weißglühenden Tropfen abfließt. — Das richtigste Verhältniß ist auf 27 Theile Eisen 16 Theile Schwefel, man nimmt aber gewöhnlich eine etwas größere Menge des letzteren und trägt das Gemenge in kleineren Portionen in einen bis zum Rothglühen erhitzten Tiegel; in kleineren Quantitäten kann man auch das Gemenge sogleich auf einmal in einem Tiegel erhitzen, wo in einem gewissen Zeitpunkt der Erhitzung der Inhalt des Tiegels von einer Stelle aus ins Glühen kommt, sich durch die ganze Masse fortsetzt und endlich verschwindet, wo dann der Tiegel aus dem Feuer genommen und mit Sand bedeckt der Abkühlung überlassen wird. Ein mit Wasser befeuchtetes Gemenge von Eisenfeile und Schwefel wird schon in einer wenig erhöhten Temperatur, z. B. auf der Platte eines geheizten Stubenofens, zur gegenseitigen Reaction gebracht, wobei sie sich so stark erhitzen, daß alles Wasser in Dampf verwandelt wird und das gebildete Schwefeleisen in höchst feinem zertheilten Zustand austritt; man nimmt die Erwärmung des Gemenges ganz zweckmäßig in einem geräumigen Medicinglas vor, in welchem dann, wenn es nicht während der Reaction springt, auch die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases, welche aus dem auf diese Weise bereiteten Schwefeleisen höchst lebhaft stattfindet, vorgenommen werden kann. — Das durch glühendes Erhitzen dargestellte Schwefeleisen ist eine schwarzgraue oder gelbliche, metallisch glänzende, spröde Masse, welche magnetisch reagirt und in der Weißglühhitze ohne Zersetzung schmilzt; es kommt in der Natur als Magnetkies vor und ist dann in sechsseitigen Säulen und deren Abänderungen krystallisiert; das mit Hilfe von Wasser dargestellte Schwefeleisen stellt ein schwarzes Pulver dar. Es verwittert nach und nach an der Luft, löst sich nicht in Wasser und wird von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür aufgelöst.

Die Limatura Martis sulphurata oder Chalybs Sulphure prae-paratus der Pharm. würt. wird auf die Weise bereitet, daß man 4 Theile Eisenfeile und 12 Theile Schwefelpulver innigst vermengt in einem heftigen Tiegel unter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis nach Verjagung des

überschüssigen Schwefels die Masse in ein eisenartiges Pulver verwandelt ist, welches je nach der stattgefundenen Erhitzung außer Einfach-Schwefel-eisen auch Doppelt-Schwefeleisen enthalten und bei lang andauernder Erhitzung auch ordirt sein kann. Es ist also ein ungleichmäßiges Präparat, dem aber abstringirende und stärkende Eigenschaften zugeschrieben werden.

Stibium sulphuratum.

Sulphureta Stibii s. Antimonii. Schwefelantimon.

Allgemeines. Das Antimon kann sich mit dem Schwefel in 3 verschiedenen Verhältnissen vereinigen und die dadurch hervorgehenden Verbindungen entsprechen den 3 Drydationsstufen desselben. Die erstere Schwefelungsstufe des Antimons besteht aus 1 Misch.-Gew. Antimon und $1\frac{1}{2}$ Misch.-Gew. Schwefel und kann in 2 verschiedenen Formen bestehen, nämlich als krystallinisches schwarzes, und als amorphes braunrothes Aunderthalf-Schwefelantimon, die beide officinell sind oder das letztere doch wenigstens den Hauptbestandtheil des officinellen Kermes ausmacht. Die schwarze krystallinische Form dieses Schwefelantimons kommt in der Natur fertig gebildet als Grauspießglanzerz vor und bildet sich beim Erhitzen von Schwefel und metallischem Antimon oder beim Erhitzen der braunrothen Varietät; diese selbst bildet sich bei der Zersetzung einer Antimonorydlösung mit Schwefelwasserstoff und kommt im Mineralreich mit Antimonoryd verbunden als Rothspießglanzerz vor. Die zweite Schwefelungsstufe des Antimons besteht aus 1 Misch.-Gew. Metall und 2 Misch.-Gew. Schwefel, kommt nicht natürlich vor und wird bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine mit vielem Wasser verdünnte Auflösung von antimonigsaurem Kali gebildet; sie macht mitunter einen Bestandtheil der dritten officinellen Schwefelungsstufe des Antimons, welche aus 1 Misch.-Gew. Metall und $2\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Schwefel besteht, aus, die ebenfalls nicht im Mineralreich vorkommt und sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäure oder Antimonsuperchlorid bildet. Berzelius und H. Rose haben die chemische Constitution dieser drei Schwefelmetalle ermittelt; Specielleres ist bei den betreffenden Artikeln unten angegeben. In pharmaceutischer Beziehung unterscheidet man *Stibium sulphuratum nigrum*, welches das natürliche oder künstlich gebildete schwarze Aunderthalf-Schwefelantimon ist, *Stibium sulphuratum praecipitatum*, welches die rothbraune, aber oxydhaltige Modification des Aunderthalf-Schwefelantimons ist, und das *Stibium per sulphuratum praecipitatum*, welches das Dritthalb-Schwefelantimon ist.

a) *Stibium sulphuratum nigrum.*

Sulphuretum Stibii s. stibicum nigrum, Sesquisulphuretum Stibii s. stibicum nigrum, Sulphidum hypostibiosum nigrum, Antimonium crudum s. sulphuratum, Lupus metallorum; schwarzes Schwefelantimon, gewöhnliches oder Aunderthalf-Schwefelantimon, schwarzes Antimonsulphür, Schwefelspießglanz, rohes Antimon. Pharm. würt., bavar., hass., borus., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon. badens. et univ.

Gewinnung. Das sonst in allen Ländern Europa's, besonders aber in Ungarn sehr häufig und am reinsten vorkommende Grauspießglanzerz wird von den es begleitenden Bergarten auf die Art gereinigt, daß man es im kleinzer Schlagenen Zustande in am Boden durchlöcherne Töpfe, welche in andere, in die Erde eingegrabene, Töpfe passen, bringt und um die oberen Töpfe Feuer anlegt; bei hinreichend hoher Hitze schmilzt das Schwefelantimon und sickert durch die Löcher in die unteren Töpfe, wo es erstarrt; in den oberen Töpfen bleibt die Bergart. Das so erhaltene Schwefelantimon wird als *Antimonium crudum* in Handel gebracht und enthält immer größere oder geringere Beimengungen von Schwefelisen, Schwefelblei, Schwefelkupfer und sehr häufig auch Schwefelarsen. Früher und auch jetzt noch soll nach mehreren Pharmacopöen dieses käufliche Schwefelantimon zum medicinischen und pharmaceutischen Gebrauch verwendet werden. Es ist aber wenigstens zum arzneilichen Gebrauch seiner Beimengungen wegen untauglich und einige der oben angegebenen Pharmacopöen, nämlich die Pharm. hass., boruss., slesv.-hols., badens. et univ. verlangen, daß es in den Laboratorien der Apotheken aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werde; man vermengt nämlich die von jenen vorgeschriebene Menge von metallischem Antimon im höchst feingepulverten Zustande mit den Schwefelblumen innigt, bringt das Gemenge in einen heftigen Tiegel zum Glühen und erhält es hierin so lange, bis aller Schwefel von dem Metall aufgenommen worden ist, worauf man den Tiegel erkalten läßt, ihn zerschlägt und das nicht geschwefelte, am Boden sitzende Antimonmetall und eine etwaige Schlacke von dem gebildeten Schwefelantimon trennt. Nach der Pharm. hass. soll man 4 Theile reines metallisches Antimon mit 1 Theil Schwefelblumen in einem bedeckten heftigen Schmelztiegel in der Rothglühhitze zusammenschmelzen, bis die Masse gleichartig ist, dann ausgießen, die erkaltete Masse pulvern und nochmals mit einem halben Theil Schwefel zusammenschmelzen, und umrühren, bis alles Metall geschwefelt und der überschüssige Schwefel verdampft ist. Die Pharm. boruss. und slesv.-hols. verordnen, 21 Theile käufliches metallisches Antimon im höchst feingepulverten Zustande mit 9 Theilen Schwefelblumen innigt vermengt in einem heftigen Tiegel mit einer Lage Kochsalz zu bedecken und $\frac{1}{2}$ Stunde lang das aus 30 Unzen bestehende Gemenge zu glühen. Nach der Pharm. badens. wird ein Gemenge von 18 Theilen reinem, metallischem Antimon und $6\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelblumen in einem nur bedeckten Tiegel und nach der Pharm. univ. ein Gemenge von 20 Theilen reinem Antimonmetall und 11 Theilen Schwefelblumen unter einer Decke von Kochsalz zusammengeschnitten. —

Erklärung. Schwefel und Antimon durchdringen sich in hoher Temperatur unter schwacher Feuerscheinung zu der ersten Schwefelungsstufe des Antimons, es mag das eine oder das andere im Ueberschuß sein; ist Schwefel im Ueberschuß, so verflüchtigt sich derselbe und ist Antimon überschüssig, so setzt sich dieses am Boden des Tiegels metallisch ab. Die Decke von Kochsalz verhindert den Zutritt der atmosphärischen Luft, welche ihres Sauerstoffes wegen einen oberflächlichen Verbrennungsproceß bedingen würde.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon stellt sich zuweilen in rhombischen Oktaëdern und deren Abänderungen krystallisirt dar; im ausgeschmolzenen oder künstlichen Zustand stellt es nach dem Erkalten eine schwarze oder vielmehr dunkelbleigraue, metallisch glänzende,

strahlig krystallinische Masse von 4,16 bis 4,60 spec. Gew. dar; es ist undurchsichtig, spröde, läßt sich leicht zerreiben und gibt, wenn es chemisch rein ist, im höchst fein zerteilten Zustande ein rothbraunes, im gewöhnlichen Zustande ein schwarzes Pulver; es ist luftbeständig, etwas schwieriger schmelzbar als das Metall, in verschlossenen Gefäßen nicht flüchtig und verliert in der Weißglühhitze 10—11% Schwefel. Das Schwefelantimon hat weder Geruch noch Geschmack und ist unlöslich in Wasser, wird aber beim langen Kochen mit diesem in geringerer Menge unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Bildung von Antimonoryd zerfällt. In Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, in den fixen ätzenden und kohlenfauren Alkalien löst es sich in der Hitze ebenfalls, worauf die Darstellung des Kermes theilweise beruht.

Prüfung. Das schwarze Schwefelantimon muß, wenn es für den medicinischen Gebrauch bestimmt ist, ein schönes, metallglänzendes, krystallinisches Ansehen haben, und sein Pulver höchst fein und rothbraun sein. (Viele Aerzte sind mit dem künstlich bereiteten Schwefelantimon nicht einverstanden, da sie an ihm andere Wirkungen beobachtet haben wollen, als an dem früher allein gebräuchlichen natürlichen, unreinen Schwefelantimon; es ist dann freilich nothwendig, daß neben dem reinen auch das alte unreine Präparat in den Apotheken vorräthig gehalten und bei Visitationen dieses berücksichtigt werden muß). Es darf keine erdigen und metallischen Beimengungen enthalten und deshalb beim Verpuffen mit der hinreichenden Menge Salpeter einen weißen Rückstand geben; es muß sich vollständig in kochendem Königswasser oder in Salzsäure lösen; setzt die Lösung beim Erkalten ein weißes krystallinisches Salz ab, so ist Blei vorhanden, welches mit Chlor ein schwerlösliches Salz bildet. Bleibt in Salzsäure etwas ungelöst, so ist gewöhnlich in diesem Rückstand Schwefelarsen vorhanden; er wird nach Liebig nochmals mit Salzsäure digerirt, dann mit weinsteinsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und entweder bloß mit kohlenfaurem Natron vermengt in dem oben beim Arsen beschriebenen Apparat in einem Raum von Wasserstoffgas oder in einer kleinen Reductionsröhre mit kohlenfaurem Natron und Kohle vermengt erhitzt, wo sich dann bei Gegenwart von Schwefelarsen der charakteristische Metallspiegel einstellt, der auf die beim Arsen angegebene Weise weiter geprüft wird. Setzt die Lösung in Salzsäure beim Erkalten kein Chlorblei ab, so kann eine geringe Menge desselben durch Vermischen der salzsauren Auflösung mit Alkohol erkannt werden. Ein anderer Theil der salzsauren Auflösung wird durch Vermischen mit Wasser zerfällt und die von dem Algarothpulver abfiltrirte Flüssigkeit durch Eisencyankalium und Schwefelcyankalium auf Eisen und durch überschüssiges Ammoniak auf Kupfer geprüft; ist die ammoniakalische von Eisenoxid abfiltrirte Flüssigkeit nicht deutlich blau, so wird sie mit Salzsäure angesäuert und mit Blutlaugensalz auf Kupfer geprüft. In der durch Verpuffen mit überschüssigem Salpeter und etwas kohlenfaurem Natron erhaltenen Masse kann man auch das Arsen dadurch nachweisen, daß man sie mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure ansäuert und nach Entfernung der dadurch abgeschiedenen Antimonensäure mit salpetersaurem Silberorydammoniak und nöthigen Falles mit etwas Ammoniak vermischt, wo dann bei Gegenwart von Arsen rothbraunes arsensaures Silberoryd niedergeschlagen wird.

Anwendung. Das schwarze Schwefelantimon wirkt schweifestreibend, brechennerregend und blutreinigend und wird innerlich in Pulvern und pulveraufnehmenden Formen gegen chronische Hautausschläge, namentlich veraltete Flechten, Krätzeauschlag, mit gichtischer und syphilitischer Komplikation, hartnäckigen Kopfgrind und Milchschorf, gegen Verderbtheit der Säfte, Strophulöse, gichtische und besonders syphilitische und Mercurialleiden, gegen Scrophelkrankheit, wenn dieselbe auf das Hautorgan reflektirt und hartnäckige, strophulöse Ausschläge erzeugt, gegen Drüsen-Anschwellungen und Verhärtungen, Kropf und gegen Metallvergiftungen, besonders gegen chronische Blei-, Quecksilber- und Arsenvergiftungen angewendet. Es muß hierzu auf das feinste gepulvert sein, was am besten auf einem Präparirstein geschieht, bis man keine metallglänzenden Theile mehr bemerkt, wo es dann als *Stibium Sulphuratum nigrum laevigatum s. Antimonium crudum alcoholisatum s. praeparatum* aufbewahrt wird. Das Schwefelantimon dient, außer zur Darstellung der verschiedenen Antimonialpräparate und zur Bereitung der *Morsuli antimonialis Kunkelii*, Kunkel's Spießglanzmorsellen; nach der Pharm. würt. bereitet man die letzteren auf die Weise, daß man 7 Unzen weißen Zucker mit der gehörigen Menge Rosenwasser, kunstgemäß zur Tafelconsistenz einkocht, vom Feuer entfernt und dann, schon zuvor abgewogen und zerschnitten oder gröblich gepulvert, 1 Unze entschälte süße Mandeln, 2 Drachmen scharfen Zimmt, $\frac{1}{2}$ Drachme kleine Kardamomen und $\frac{1}{2}$ Unze höchst fein pulverisirtes Schwefelantimon schnell unter Umrühren zusetzt, die Masse in die schwach befeuchtete Morsellenform ausgießt und noch warm in kleine Morsellen zerschneidet; nach der Pharm. boruss. und slesv. hols. soll 1 Pfund weißer Zucker mit $\frac{1}{2}$ Pfund gemeinem Wasser zur Tafelconsistenz gekocht, 2 Unzen präparirtes Schwefelantimon, $1\frac{1}{2}$ Unzen geschälte süße Mandeln, $\frac{1}{3}$ Drachme Zimtkassie und eben soviel kleine Kardamomen zugesetzt, durch Umrühren schnell und gleichmäßig vertheilt, ausgegossen und in ungefähr 2 Drachmen schwere Morsellen geschnitten werden. Die Pharm. saxon. nimmt auf 6 Unzen Zucker nur $1\frac{1}{2}$ Drachme Zimtkassie und 1 Unze präparirtes Schwefelantimon. Sie werden bei chronischen Hautausschlägen, Scrophelkrankheit, Rheumatismen und atonischer Gicht zu 1—3 Stück täglich gegeben. — Ueber Schwefelantimonhaltige Präparate siehe folgenden Artikel.

b) *Stibium sulphuratum praecipitatum.*

Sulphuretum Stibii s. stibicum rubrum, Sesquisulphuretum Stibii s. stibicum praecipitatum, Sulphidum hypostibiosum praecipitatum s. hydraticum; Gefälltes Schwefelantimon, rothes Aunderthalb-Schwefelantimon, gefälltes Antimonisulfür, Antimonisulfürhydrat, fälschlich auch: Kermes.

Allgemeines. Wird eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so fällt eine lebhaft orangegelbe Verbindung des Antimons mit Schwefel nieder, die eben so zusammengefaßt wie das schwarze Schwefelantimon, aber ein Hydrat ist und das chemisch gebundene Wasser bei 250° entläßt, wobei es zugleich schwarz wird. Eine gleiche, das Wasser nur nicht so fest haltende Verbindung wird erhalten, wenn 1 Theil feingepulvertes Schwefelantimon mit 4 Theilen Kalilauge von 1,25 spec. Gewicht mit 12 Theilen Wasser eine halbe Stunde lang gekocht,

die Flüssigkeit dann mit 50 Theilen Wasser verdünnt, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen und der entstandene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, hierauf ausgewaschen und getrocknet wird. Dieser Niederschlag, welcher auch erhalten wird, wenn entweder gleiche Theile Schwefelantimon und roher Weinstein, oder 2 Theile Antimon, 1 Theil Schwefel und 3 Theile kohlensaures Natron, oder endlich 8 Theile Schwefelantimon und 3 Theile kohlensaures Kali zusammenschmolzen, die Masse im Wasser aufgelöst und im filtrirten und verdünnten Zustande wie oben mit Schwefelsäure behandelt wird, hat eine schöne rothbraune Farbe und stellt ein leichtes, lockeres, nicht krystallinisches Pulver dar, entläßt bei 100° kein Wasser, oxydirt sich an der Luft, ist geschmacklos und geruchlos, verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper, wird bei mehrtägiger Berührung mit Salzsäure schwarz und krystallinisch und löst sich beim Erwärmen, so wie auch im kalten ägenden Alkalien. In der Wärme löst sich dieser Schwefelantimon, wie das schwarze, in den Lösungen der kohlen-sauren Alkalien, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus, jedoch nicht mehr als reines Schwefelantimon sondern mit Dryd verbunden als Kermes. Dieses Schwefelantimon besitzt auf den thierischen Organismus eine stärkere Wirkung als das schwarze und verhält sich zu diesem, wie die Schwefelmilch zu dem gewöhnlichen Schwefel. Da es bei genauer Befolgung der Vorschrift immer von gleicher chemischer und mechanischer Beschaffenheit erhalten wird, so besitzt es Vorzüge vor dem Schwefelantimon und verdient die Aufmerksamkeit der Aerzte. Eine Verunreinigung dieses Präparates mit alkalischen Schwefelmetallen oder mit Antimonoryd wird durch eine verdünnte Lösung von Weinstensäure erkannt, die beim Kochen im ersten Falle Schwefelwasserstoffgas entwickeln, im letztern Falle aber eine Flüssigkeit geben würde, die durch Schwefelwasserstoff braunroth gefällt wird; der Kermes der Pharm. slesv. hols. und saxon. (s. unten) gehört hierher.

Das Aunderthalb-Schwefelantimon ist ein Bestandtheil des officinellen Kermes, des Spießglanzsafrans und des Spießglanzglases, die hier beschrieben werden müssen.

Stibium sulphuratum praecipitatum cum oxydo Stibii.

Hydrosulphuretum Oxyduli Stibii s. stibiosum, Sulphuretum Stibii rubeum, Antimonium sulphuratum praecipitatum cum Oxydo Antimonii, Sulphur stibiatum rubeum, Oxydulum stibicum, Oxydulum Stibii hydrosulphuratum rubrum, Stibium oxydulatum hydrothionicum, Sulphur antimoniatum fuscum, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum; Gefälltes antimonorydhaltiges Schwefelantimon oder Schwefelspießglanz, gefälltes Antimonsulfür = Antimonoryd, Schwefelantimonniederschlag mit Antimonoryd, Schwefelwasserstoff-Spießglanzorydul, Kermes, Mineralkermes, Cartheuserpulver. Pharm. würt., bavar., hass., borus., slesv. hols., hannov. austriac., saxon., badens. et univ.

Geschichte. Diese Schwefelverbindung des Antimons, die wir der Kürze wegen mit dem alten Namen Kermes bezeichnen, wurde zuerst von Glauber dargestellt; das sehr dunkel und geheimnißvoll beschriebene Verfahren beruhte im Wesentlichen darauf, Schwefelspießglanz in selbst zerstoßenem Nitrum fixum — kohlen-saures Kali, erhalten durch Verpuffen

des Salpeters mit Kohle — zu kochen, eine Methode, die sich im Wesentlichen bis in die neueste Zeit erhalten hat. Glauber hatte das dabei erhaltene Präparat als ein Universalmittel angeführt und noch Nicol. Lemery, welcher den Kermes im Jahr 1707 durch Kochen von Schwefelantimon mit kohlenstoffsaurem oder ägendem Kali und Niederschlagen der heiß abfiltrirten Lauge mit kaltem Wasser darstellte schrieb ihm große Wirksamkeit zu. Jedoch wurde der Kermes wenig beachtet, bis er im Jahr 1714 von dem Wundarzt De la Ligerie bei einem, von Thuillier dem damaligen Senior der pariser medicinischen Fakultät aufgegebenen Mönchbruder, welcher an Ersticken drohenden Brustbeschwerden daniederlag, mit dem glücklichsten Erfolg angewendet wurde. Der Kermes erhielt nun einen großen Ruf; er wurde allein in der Apotheke des Carthäuserklosters zu Paris von dem Mönch Simon bereitet, der die Vorschrift von dem angeführten Wundarzt erhalten hatte; diesem war sie von Chastanay, einem französischen Officier in Landau mitgetheilt worden, der sie wiederum früher von einem deutschen Apotheker und Schüler Glauber's erfahren hatte; letzterer hat sein Präparat Alkermes aurificum minirale benannt, ein Namen, der sich in unserm Kermes minirale erhalten hat; da es von den Carthäufern verfertigt wurde, so erhielt es den Namen Carthäuserpulver. Thuillier und Lemery d. J. erwähnte des Kermes nach jener glücklichen Cur mit Ruhm; da aber seine Bereitungsart ein Geheimniß der Carthäuser war, so wurde seine verbreitete Anwendung verhindert, bis sie der damalige Regent von Frankreich, der Herzog von Orleans erkaufte und bekannt machen ließ; sie unterschied sich nicht wesentlich von der von Glauber und Lemery gegebenen Vorschrift und bestand darin, daß man gepulvertes Schwefelantimon in Leinwand eingebunden mehrere Stunden lang mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Kali kochte, dann die kochend heiß filtrirte Flüssigkeit langsam erkalten ließ und das dabei sich ausscheidende braunrothe Pulver sorgfältig mit Wasser behandelte und zuletzt trocknete. — Geoffroy, durch den Umstand geleitet, daß das Kochen des Schwefelantimons mit kohlenstoffsaurem Kali langweilig sei und wenig Ausbeute gewähre, schmolz 1 Theil kohlenstoffsaures Kali und 2 Theil Schwefelspießganz zusammen, kochte die geschmolzene Masse mit Wasser aus, filtrirte, ließ erkalten und kochte mit der von dem beim Erkalten sich abgeschiedenen Niederschlag getrennten Flüssigkeit den ungelösten Theil der geschmolzenen Masse noch dreimal aus. Trotz dem, daß 1758 Dossie das Kochen des Schwefelantimons mit ägender Kalilauge empfahl und Baumé 1763, Piderit 1780 und Wiegleb 1786 ein bestimmtes Verfahren hierzu gab, und 1797 Wiegleb und Schlegel zeigten, daß durch Zusatz von Schwefel die Lösung des Schwefelantimons in Aetzlauge befördert werde, so wurde doch fast allgemein bis 1789 das ältere Verfahren, nämlich das Kochen mit kohlenstoffsaurem Kali angewendet, nur daß man die Verhältnisse zwischen Schwefelantimon und kohlenstoffsaurem Kali änderte. Dollfuß gab 1787 wieder der Methode durch Schmelzen — nach Geoffroy — den Vorzug, veränderte aber nicht allein die Verhältnisse, sondern setzte auch noch etwas Schwefel zu, indem er nämlich auf 1 Unze Schwefelspießganz und 4 Unzen kohlenstoffsaures Kali $1\frac{1}{2}$ Drachme Schwefel nahm und die beim Auskochen mit Wasser erhaltene Lauge nach der Abscheidung des Kermes noch mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte. Trommsdorff änderte 1795 die Verhältnisse dahin ab, daß er 2 Unzen Schwefelspießganz, 1 Drachme

Schwefel und $1\frac{1}{2}$ Unze kohlenfaures Kali zusammenschmolz und Westrum b schrieb 1798 statt des kohlenfauren Kalis das ägende vor und zwar 16 Theile Schwefelspießglanz, 1 Theil Schwefel und 12 Theile Nephkali zusammenzuschmelzen. Die Herausgeber der Pharm. boruss. vom J. 1799 nahmen das Geoffroy'sche Verfahren auf, nur daß sie statt des kohlenfauren Kalis ein gleiches Gewicht trocknes kohlenfaures Natron vorschrieben. Gluzel, veranlaßt durch eine Preisfrage der Société de Pharmacie zu Paris über diesen Gegenstand, wies nach, daß nur auf dem ursprünglichen nassen Wege ein vollkommen tadelloses Präparat erhalten werde, weshalb jenes Verfahren in den französischen Officinen fast allgemein eingeführt ist, das auch von Pagenstecher und Bucholz d. J. im Jahr 1827 in Schutz genommen wurde und letzterer erhielt durch Eintragen des feingepulverten Schwefelantimons in die kochende Lösung des kohlenfauren Natrons aus $7\frac{1}{2}$ Theilen des ersteren durch wiederholte Auskochungen und Abkühlungen 6 Theile Kermes. Hensmanns zeigte im Jahr 1822, daß sich aus der kochend bereiteten Lösung des Schwefelantimons in Nephlauge durch Einleiten von Kohlenäuregas eine sehr reichliche Menge Kermes von ausgezeichnete Schönheit darstellen lasse. Im Jahr 1828 schrieben die Herausgeber der neuen preussischen Pharmacopöe vor, statt des bis dahin immer gebräuchlichen natürlichen Schwefelantimons, ein Gemenge von metallischem Antimon, Schwefel und kohlenfaurem Natron zusammen zu schmelzen. Der Herausgeber der Pharm. slesv. hols. schrieb im Jahr 1831 vor, die Lösung des Schlippe'schen Goldschwefelsalzes durch Schwefelsäure zu zersetzen und die der Pharm. saxon. vom Jahr 1837, daß eine Lösung desselben Salzes noch mit fein gepulvertem Schwefelantimon gekocht und die Lösung durch Salzsäure zerlegt werde. Noch verschiedene andere Methoden der Bereitung des Kermes sind vorgeschlagen worden, von denen wir nur die von Liebig angegebene erwähnen, über die übrigen aber in den pharmaceutischen Zeitschriften nachzusehen ist.

Bereits im Jahr 1735 hatte Geoffroy gefunden, daß der Kermes aus Schwefel und Antimon bestehe und zufolge der im Anhang unseres Jahrhunderts angestellten Untersuchungen wurde er von Berzelius und anderen Chemikern als die erste Schwefelungsstufe des Antimon und demnach mit dem schwarzen Schwefelantimon in qualitativer und quantitativer Beziehung gleichmäßig zusammengesetzt betrachtet, wogegen aber in der neueren Zeit Buchner, Nees v. Esenbeck, Gay-Lussac, H. Rose, Biermann, Duflos, Brandes, Liebig u. A. durch Versuche darthaten, daß der Kermes der Hauptsache nach zwar ein Aunderthhalb-Schwefelantimon sei, er aber auch Antimonoryd und Kali oder Natron enthalte, diese außerdem je nach den verschiedenen Methoden und selbst bei Befolgung ein und derselben Methode in veränderlichen Verhältnissen auftreten, daß demnach der Kermes als ein unsicheres Präparat gänzlich aus dem Arzneischatz verbannt werden müsse, wozu übrigens auch schon seine jetzt seltene Anwendung die Veranlassung giebt. Dem Pharmaceuten bleibt nichts übrig, als den Kermes für den medicinischen Gebrauch genau nach der von seiner Landespharmacopöe vorgeschriebenen Methode zu bereiten und darauf zu sehen, daß er möglichst trocken aufbewahrt werde, damit nicht durch Feuchtigkeit die Menge des vorhandenen Drydes und dadurch seine brechennerregende Eigenschaft vermehrt werde.

Darstellung. Die ursprüngliche Bereitungsmethode des Kermes besteht, wie schon oben angeführt worden, darin, daß Schwefelantimon mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder, noch besser, von kohlensaurem Natron gekocht werden. Auf diesem Wege soll er nach der Pharm., würt., hannov., austriac und badens. bereitet werden und zwar unter folgenden Verhältnissen. Nach der Pharm. würt. werden $2\frac{1}{2}$ Pfund durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle erhaltenes kohlensaures Kali in 15 Pfund Wasser gelöst und 7 Pfund dieser Lösung in einem irdenen Gefäße mit 3 Pfund präparirtem, ungarischem Schwefelantimon 1 bis 2 Stunden lang gekocht; dann wird die Flüssigkeit von dem ungelösten Schwefelantimon abgeseigt, dieses wieder mit 5 Pfund der alkalischen Lauge 1 bis 2 Stunden gekocht, die Flüssigkeit abgeseigt und nun das Ungelöste mit der übrigen alkalischen Lauge gekocht; die Flüssigkeiten werden jedesmal kochend heiß in Gefäße filtrirt und hier 24 Stunden oder noch länger der Abkühlung überlassen; der sich dann niedergeschlagene Kermes wird vereinigt mit lauwarmem Wasser abgewaschen und in sehr gelinder Wärme getrocknet. Gluzel zeigte jedoch später, daß man die größte Menge dieses Präparates von immer gleicher Beschaffenheit erhalte, wenn man 1 Theil höchst fein gepulvertes Schwefelantimon mit $22\frac{1}{2}$ Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron und 250 Theilen Wasser $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunden lang kochen, die Flüssigkeit kochend heiß in zuvor erwärmte Gefäße filtriren und diese bedecken und nur nach und nach abkühlen läßt; nach 24 Stunden soll der abgeseigte Kermes von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, auf einem Filter gesammelt, mit zuvor abgekochtem und wieder erkaltetem destillirtem Wasser ausgewaschen, zwischen vielfach zusammengelegtem Saugpapier möglichst ausgepreßt und dann an einem dunklen Orte bei ohngefähr $+20$ bis 25°C . ausgetrocknet werden, unter welchen Bedingungen man einen leichten, sammtartigen Kermes von schön dunkelbraun-purpurrother Farbe erhält. Bucholz d. J. fand dieses Verfahren, wie schon oben erwähnt, sehr vortheilhaft und verbesserte es noch dahin, daß er das Schwefelantimon erst dann in die Lösung des kohlensauren Natron eintragen läßt, nachdem dieselbe längere Zeit gekocht hat, weil dadurch die in dem Wasser enthaltene atmosphärische Luft entfernt worden ist, die wegen ihres Sauerstoffgehaltes auf das Präparat nachtheilig wirkt; nur eine unserer Pharmacopöen, nämlich die Pharm. austriac. hat dieses so empfehlenswerthe und vortheilhafte Verfahren aufgenommen; nach derselben soll 1 Theil Schwefelantimon mit einer Lösung von 24 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron in 240 Theilen Wasser in einem eisernen Kessel ganz nach der Gluzel'schen Angabe gekocht und weiter behandelt werden. Die Vorschrift der Pharm. badens. nähert sich hingegen wiederum der der Pharm. würt., nur daß die Menge des kohlensauren Alkali's vermehrt ist; es soll nämlich 1 Theil präparirtes Schwefelantimon in einem eisernen Kessel mit einer Lösung von 4 Theilen reinem kohlensaurem Kali in 16 Theilen Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde unter öfterem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers gekocht und dann die Flüssigkeit kochend heiß in ein Gefäß filtrirt werden, in welchem sich 16 Theile erwärmtes destillirtes Wasser befinden; das in dem Kessel befindliche ungelöste Schwefelantimon und der auf dem Filter sitzende Niederschlag werden nochmals, wie zuvor, mit 4 Theilen kohlensaurem Kali und 16 Theilen Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht und kochend heiß in 16 Theile erwärmtes destillirtes Wasser filtrirt;

beide Niederschläge werden vereinigt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, gepreßt und nur bei $+20$ bis 25°C . getrocknet — Nach der Pharm. hannov. soll 1 Theil Schwefelantimon mit 4 Theilen kohlensaurem Kali und 60 Theilen destillirtem Wasser unter beständigem Umrühren und Ersetzen des verdunstenden Wassers $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit kochend heiß in ein erwärmtes irdenes Gefäß filtrirt, nach 24 Stunden die über dem abgetriebenen Kermes befindliche Flüssigkeit wieder, mit Ersatz des verdunsteten Wassers, auf das ungelöste Schwefelantimon zurückgegossen, damit wieder $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und filtrirt werden, was so oft wiederholt wird, als sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit ein reichlicher Niederschlag von Kermes zeigt; die vereinigten Niederschläge werden mit gekochtem, aber nur nach lauwarmer, destillirtem Wasser ausgewaschen, zwischen Saugpapier gepreßt und in gelindeste Wärme getrocknet.

Das von Geoffroy eingeführte Verfahren haben wir oben angezeiget; es wurde von der Pharm. russ. vom Jahr 1799 mit der Veränderung aufgenommen, daß statt des kohlensauren Kali kohlensaures Natron zum Einschmelzen verordnet wurde; Berzelius empfahl dasselbe als das beste und es auf folgende Weise auszuführen: 1 Theil reines kohlensaures Kali wird mit $2\frac{1}{2}$ Theilen höchst feingepulvertem Schwefelantimon innig vermengt und das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel langsam so weit erhitzt, bis die Masse ohne zu kochen ruhig fließt, worauf sie ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert, in einem passenden Gefäße mit der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser unter Umrühren $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht und dann kochend heiß filtrirt wird; das anfangs klare und nur wenig gefärbte Filtrat trübt sich mit dem Erkalten immer mehr und mehr und setzt zuletzt den Kermes ab; sie wird hiervon abgegossen und so oft wieder auf die ungelöste geschmolzene und gepulverte Masse zurückgegossen und hiermit gekocht, als sich nach dem Filtriren und Erkalten noch Kermes abgetrieben hat. Sämmtliche Kermesniederschläge werden vereinigt, ausgefüßt, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und getrocknet. Auch die Herausgeber der neuen preussischen Pharmacopöe haben dieses Verfahren im Allgemeinen befolgt, nur daß sie statt des natürlichen künstliches Schwefelantimon und auch wieder kohlensaures Natron vorschrieben. Es sollen nämlich 8 Theile metallisches Antimon, 4 Theile gereinigter Schwefel und 6 Theile wasserfreies kohlensaures Natron zusammengerieben, das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel bei mäßiger Erhitzung zusammenschmelzen, die fließende Masse ausgegossen, nach dem Erkalten pulverisirt und mit der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser eine Viertelstunde lang gekocht werden; die Flüssigkeit wird kochend heiß abfiltrirt, der Abkühlung und der Abscheidung des Kermes überlassen und dann noch einmal auf gleiche Weise mit dem ungelösten Theil gekocht u. s. w., der vereinigte Niederschlag aber mit lauwarmer destillirtem Wasser ausgewaschen und an einem schattigen Orte bei $+25^{\circ}\text{C}$. getrocknet. Ein diesem ähnliches Verfahren ist von der Pharm. bavar. und hass. aufgenommen worden, nur daß sie einen Zusatz von Schwefel vorschrieben, indem nämlich 4 Theile fein gepulvertes Schwefelantimon, 6 Theile trocknes kohlensaures Kali und 1 Theil Schwefel vereinigt in einem zu $\frac{3}{4}$ davon erfüllt werdenden hessischen Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer bis zum ruhigen Fluß erhitzt werden sollen; die nach dem Ausgießen erkaltete und gepulverte

Masse wird nach der Pharm. havar. in einem eisernen Mörser mit dem 36fachen ihres Gewichtes gelinde bis zur Hälfte eingekocht und die Flüssigkeit kochend heiß in ein Gefäß filtrirt, in welchem sich 200 Theile abgekochtes Wasser befinden; der ungelöste Rückstand wird nochmals mit dem Doppelten seines Gewichtes Wasser gekocht und die Flüssigkeit zu der übrigen filtrirt, die ganze aber der Abkühlung überlassen; nach der Pharm. hass. hingegen wird die gepulverte Masse nur mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser gekocht, die Flüssigkeit heiß abfiltrirt und nach dem Abkühlen und Absetzen des Kermes mit Ersatz des verdunsteten Wassers wieder auf den ungelösten Theil zurückgegossen und gekocht, was so oft wiederholt wird, als sie nach dem Erkalten noch eine reichliche Menge Kermes abscheidet, der gehörig ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet wird.

Einen sehr schönen Kermes und im Verhältniß in reichlicher Menge erhält man nach der von Liebig vorgeschlagenen und von der Pharm. univ. aufgenommenen Methode; man soll 4 Theile gepulvertes Schwefelantimon und 1 Theil trocknes kohlensaures Natron in einem heftigen Schmelztiegel nach und nach bis zum Rothglühen erhitzen und hierin so lange erhalten, bis diese Masse ruhig wie Wasser fließt, während dessen man sie öfters mit dem Stiel einer irdenen Pfeife umrührt und überhaupt alle Gefäße von Eisen vermeidet. Die ruhig fließende Masse wird auf einem Ziegel oder einer Steinplatte ausgegossen und nach dem Erkalten zum feinsten Pulver zerrieben; man trägt 1 Theil derselben in eine kochende Lösung von 2 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron in 16 Theilen destillirtem Wasser, kocht ihn hiermit in einem offenen Gefäße eine Stunde lang unter fleißigem Umrühren und filtrirt kochend heiß; die abgekühlte Flüssigkeit wird von dem abgetrennten Kermes auf den ungelösten Rückstand im Kochgefäß und auf dem Filter zurückgegossen, das verdunstete Wasser ersetzt und so oft gekocht, als noch eine lohnende Ausbeute an Kermes erhalten wird, dieser aber vereinigt, ausgewaschen und getrocknet. — Später gab Liebig noch ein anderes Verfahren an, nach welchem ein immer gleichmäßig zusammengesetzter Kermes erhalten werden soll: 6 Theile feingepulvertes Schwefelantimon werden mit einer Auflösung von 6 Theilen geschmolzenem Kalihydrat in 180 Theilen Wasser oder mit 24 Theilen Aegkalilauge von 1,25 spec. Gewicht und 168 Theilen Wasser eine Stunde lang unter öfterem Umrühren gekocht, die Flüssigkeit abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser ist reines Antimonisulfür, wird in drei Gefäße vertheilt und 2 bis 3 mal mit frischem Wasser ausgewaschen. Man löst sodann 6 Theile trocknes d. h. wasserfreies kohlensaures Natron in 192 Theilen Wasser auf, bringt die filtrirte Auflösung in einem eisernen Gefäße zum Sieden und trägt nun nach und nach die eine Portion des feuchten Antimonisulfürs in die kochende Lösung, worin es sich ohne Rückstand löst; das Eintragen vertheilt man eine Stunde hindurch, so daß auch die Flüssigkeit so lange siedet; die Flüssigkeit wird dann nöthigen Falles filtrirt und in einem passenden Gefäße der langsamen Abkühlung überlassen; nach dem Abscheiden des Kermes wird die Lauge abgegossen, wiederum zum Sieden erhitzt und die zweite Portion des feuchten Antimonisulfürs zugefetzt, worauf dieselbe wieder wie zuvor behandelt und endlich auch der dritte Theil des Antimonisulfürs in Lösung gebracht wird. Der erhaltene Kermes, welcher von

der zweiten Kochung gewöhnlich am schönsten ausfällt, wird gehörig mit kaltem Wasser ausgewaschen und an einem schattigen Orte getrocknet.

Bereits im Jahr 1806 wurde von Dörffurth das antimonschwefelige Schwefelkalium zur Bereitung des Kermes vorgeschlagen und von Bucholz das darauf beruhende Verfahren als sehr vortheilhaft empfohlen, wozu er folgende Vorschrift gab: ein Gemenge von 6 Theilen gepulvertem schwefelsaurem Kali, 6 Theilen feinzerriebenem Schwefelantimon und 1 Theil feingepulverter Holzkohle wird in einem bedeckten Tiegel so lange der Glühhitze ausgesetzt, bis die schmelzende Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig fließt, dann in einen eisernen Mörser ausgegossen, nach dem Erkalten zu einem gröblichen Pulver zerstoßen, dieses mit seinem gleichen Gewicht oder etwas mehr Wasser in einem eisernen Topf etwa 5 bis 10 Minuten lang gekocht, die Flüssigkeit kochend heiß filtrirt und das Filtrat, wenn es vollkommen helle ist, mit der 20 bis 30fachen Menge reinem Wasser vermischt, wobei sich das aufgelöste Schwefelantimon als Kermes abscheidet, welcher von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, zu wiederholten Malen ausgewaschen und an einem dunklen Orte getrocknet wird.

Die Pharm. slesv. hols. und saxon. verordnen, daß eine Lösung von antimonschwefeligem Schwefelnatrium durch Säure zerlegt werde; nach ersterer Pharmacopöe soll nämlich die Lösung des antimonschwefeligen Schwefelnatriums, welche durch Behandlung einer aus 4 Theilen trockenem Glaubersalz, 2 Theilen Schwefelantimon und 1 Theil Kohle durch glühendes Schmelzen erhaltenen Masse mit der 8fachen Gewichtsmenge Wasser erhalten worden ist, nach der Klärung mit der 6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure, unter fortwährendem Umrühren, vermischt werden, als ein Niederschlag entsteht, welcher zuerst zu wiederholten Malen mit gewöhnlichem Wasser ausgefüßt, dann auf ein Filter gebracht, hier vollständig mit destillirtem Wasser ausgewaschen, gepreßt und in gelinder Wärme getrocknet wird. Nach der Pharm. saxon. soll man $6\frac{1}{2}$ Unzen krystallisirtes spiegelglanzhaltiges Schwefelnatrium, 64 Unzen Wasser und 2 Unzen höchst fein präparirtes Schwefelantimon in einem eisernen Kessel 2 Stunden lang kochen, das dabei verdunstende Wasser fortwährend ersetzen, dann filtriren, das Filtrat mit der sechsfachen Gewichtsmenge destillirtem Wasser vermischen und dann so viel verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen zusetzen, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt; der sich dabei bildende Niederschlag wird gehörig ausgewaschen, und in gelinder Wärme getrocknet.

Erklärung. Beim Kochen des Schwefelantimons mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron bildet sich durch gegenseitige Zersetzung Schwefel-Natrium Kalium und Antimonoryd-Kali oder Natron; das Schwefelmetall bildet mit einem andern Theil Schwefelantimon eine salzartige Verbindung, welche in ihrem in Wasser gelösten Zustand in der Siedhitze noch einen andern Theil Schwefelantimon zu lösen vermag; bei rascher Abkühlung nach bewerkstelligter Lösung scheidet sich ein misfarbiger, graubrauner, aus antimonorydhaltigem Schwefelantimon und Schwefelantimon-Kalium oder Natrium bestehender Niederschlag; wird hingegen die Flüssigkeit wenigstens eine Stunde lang beim Zutritt der Luft gekocht, so wird das Schwefelantimonschwefelalkalimetall zerlegt, wobei sich ein Theil des Alkalimetalles oxydirt und den Schwefel an das Schwefelantimon abgibt, welches dadurch höher geschwefelt und in Verbindung mit dem übrigen Schwefelalkalimetall

beim Erkalten der Flüssigkeit in Auflösung erhalten wird, während sich antimonorydhaltiges Schwefelantimon beim Erkalten niederschlägt; um aber stets einen gleichartig zusammengesetzten Kermes zu erhalten, ist es nothwendig, daß alles Schwefelantimon in die Auflösung des kohlenfauren Alkalis geführt wird; bleibt ein Rückstand, so ändert sich mit der Menge desselben die Zusammensetzung des Kermes. Da das auf nassem Wege bereitete Aderthals-Schwefelantimon die Eigenschaft besitzt, sich leicht und vollständig in den kohlenfauren Alkaliläugen zu lösen, so wird bei Anwendung dieses, von Liebig eingeführten Verfahrens immer ein gleichmäßiges Präparat in ziemlicher Menge erhalten. — Beim Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlenfaurem Alkali wird ebenfalls die salzartige Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelalkalimetall gebildet, welche beim nachherigen Kochen mit Wasser das noch ungebundene Schwefelantimon löst und beim Erkalten als Schwefelantimon-Antimonoryd oder Kermes fallen läßt. — Beim Schmelzen eines Gemisches von schwefelsaurem Kali, Kohle und Schwefelantimon wird ersteres durch die Einwirkung der Kohle unter Bildung von Kohlensäure zu Schwefelkalium reducirt, welches sich mit dem Schwefelantimon zu antimonischweifeligem Schwefelkalium verbindet; dieses löst in der Siedhitz das ihm beigemengte metallische Antimon unter theilweiser Entschwefelung des in ihm enthaltenen Dritthalb-Schwefelantimons auf und läßt es als Kermes beim Erkalten wieder ausscheiden. — Bei der Zersetzung der Lösungen des antimonischweifeligen Schwefelnatriums durch Säuren wird unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron oder Chlornatrium verwandelt und das mit ihm verbunden gewordene Schwefelantimon abgeschieden.

Eigenschaften. Der officinelle Kermes stellt ein schönes, braunrothes, lockeres, sammtartiges Pulver dar, das unter der Loupe wie im Sonnenschein schon dem bloßen Auge aus glänzenden krystallinischen Theilen bestehend erscheint und auf Papier gestrichen einen rothen Strich gibt; je nach der Bereitungsweise fällt aber die Farbe, Lockerheit und der Glanz verschieden aus und mitunter erscheint der Kermes auch dicht und dunkelrothfarben. Er hat weder Geruch noch Geschmack, wirkt aber schon in geringen Dosen brechenenerregend, löst sich nicht oder nur höchst wenig in Wasser, wird von kochendem Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zum Theil gelöst, verglimmt beim Erhitzen an der Luft ohne Flamme zu Spießglanzasche und entläßt in verschlossenen Gefäßen erhitzt Wasser, bei stärkerer Erhitzung auch Antimonoryd und verwandelt sich in eine braune schlackenartige Masse. Er enthält bis 27% Antimonoryd und, selbst gehörig ausgewaschen, 1 bis 2% Kali oder Natron; er löst sich in Ammoniac selbst in der Wärme nur wenig, aber in Kalilauge unter Abscheidung von schön citronengelben Spießglanzsafran. Verdünnte Salzsäure entzieht ihm schon in der Kälte, verdünnte Weinsäure erst in der Siedhitz das Antimonoryd ohne seine Farbe wesentlich zu verändern; concentrirte Salzsäure löst ihn unter Mitwirkung gelinder Wärme vollständig und unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Prüfung. Der officinelle Kermes muß die oben angeführten Eigenschaften besitzen und an verdünnte kalte Salzsäure oder heiße Weinsäure gegen 27% Antimonoryd entlassen; seine Lösung in concentrirter Salzsäure muß vollständig sein und wird, wie beim schwarzen Schwefelantimon angegeben, geprüft; mit Salpetersäure vollkommen oxydirt, darf die von dem Dryd vollständig getrennte Flüssigkeit nur 1 bis 2% Rückstand (Kali oder

Natron) beim Verdampfen geben; in Natron- oder Kalilauge muß er sich mit Rücklassung des Drydes und in Schwefelammonium vollständig lösen; auf Arsen prüft man den Kermes wie beim schwarzen Schwefelantimon angegeben ist.

Anwendung. Der Kermes wirkt dem Goldschwefel analog, aber heftiger und intensiver, so daß er schon in kleinen Gaben dyspeptische Zufälle, Erbrechen und Durchfall veranlaßt; er wirkt vorzugsweise stark aufregend und fast stimulirend auf die den Athmungsapparat versorgenden Nerven. Er wird in Pulvern und pulveraufnehmenden Formen innerlich besonders gegen Krankheiten der Athmungswerkzeuge, wie bei Reichesthusten, Kroup, Anfällen von Sticfluß u. s. w. angewendet, jetzt aber weit seltener als früher, da man so verschiedene medicinische Wirkungen, bedingt durch die verschiedenen Bereitungsweisen und den dadurch herbeigeführten Gehalt an Antimonoryd, an ihm beobachtet hat, die seine Anwendung unsicher machen.

Stibium oxydulatum fuscum.

Oxysulphuretum Stibii, Oxydum Stibii cum Sulphureto Stibii, Crocus Antimonii s. Metallorum; Antimonoryd mit Schwefelantimon, braunrothes Antimonorydul, braunes Spießglanzorydul, Metallsafran, Spießglanzsafran, Antimonocrocus. Pharm. würt., hass., boruss., slesv.-hols., hannov. et austriac.

Geschichte. Diese bei der Bereitung des Kermes nach den von Geoffroy und Dossie eingeführten Methoden als Nebenprodukt auftretende Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoryd wurde zuerst auf eine sehr weitschweifige Art von Basil. Valentinus oder nach der Meinung Anderer von Kuland aus Freysingen dargestellt; Lemery machte zuerst die bessere Bereitungsweise und Proust die chemische Zusammensetzung dieser Verbindung bekannt.

Darstellung. Man erhält den Spießglanzsafran nach den oben angegebenen Pharmacopöen auf die Weise, daß man ein Gemenge von gleichen Theilen gepulvertem Schwefelantimon und Salpeter in einem eisernen Gefäß durch eine glühende Kohle zur Entzündung bringt, die Masse, welche sich mitunter nach dem Erkalten in zwei Lagen darstellt, fein pulvert und so lange mit Wasser auskocht, bis dieses geschmacklos abläuft, worauf man den unlöslichen Theil gut trocknet und aufbewahrt.

Erklärung. Wenn gleiche Theile Schwefelantimon und Salpeter mit einander verpufft werden, so wird Schwefel und Antimon auf Kosten des Sauerstoffes der im Salpeter enthaltenen Salpetersäure oxydirt; es bildet sich Schwefelsäure, welche sich mit dem Kali des Salpeters verbindet, und Antimonoryd; ein Theil Schwefelantimon entgeht der Einwirkung der Salpetersäure, wird aber durch das vorhandene freie Kali in der stattfindenden hohen Temperatur bestimmt, so zu zerfallen, daß sich der Schwefel mit dem Kalium zu Schwefelkalium verbindet, welches etwas Antimon aufnimmt. Die verpuffte Masse besteht demnach aus schwefelsaurem Kali, Schwefelantimonkalium, freiem Kali und Antimonoryd; wird sie nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so löst sich das schwefelsaure Kali, das freie Kali und das Schwefelkalium; zugleich entsteht Kermes, welcher zum Theil von der heißen Flüssigkeit aufgenommen wird und beim Erkalten wieder ausscheidet, zum Theil aber zurückbleibt und dem Rückstand, welcher

aber noch die dem Schwefelantimon beigemengten Verunreinigungen, wie Schwefeleisen, Schwefelblei u. s. w. enthält, die braune Farbe mittheilt, welche mehr oder minder dunkel ausfällt, je nachdem man das Ausfüßen durch mehr oder minder starkes Auskochen, besonders im Anfang, bewerkstelligt hat.

Eigenschaften. Der Spießglanzsafran stellt ein mehr oder weniger hell- oder dunkelbraungelbes oder rothfarbnes, geschmackloses Pulver dar, welches nach Proust aus 1 Theil Antimonoryd und 2 Theilen Schwefelantimon, nach Geiger aber aus 4 Theilen Antimonoryd und 1 Theil Schwefelantimon besteht und zugleich etwas Antimonorydkali enthält; er schmilzt in der Hitze zu einem dunkeln Glase und entläßt an Säuren das Antimonoryd. — Der Spießglanzsafran wird in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Antimonialpräparate benutzt.

Stibium oxydulatum vitrificatum.

Oxydum Stibii sulphuratum vitreum, *Stibium sulphuratum oxydulatum vitrificatum*, Oxydulum stibii semivitreum, Vitrum Antimonii; Berglastes Spießglanzoryd, Spießglanzglas. Pharm. würt. et havar.

Allgemeines. Das Spießglanzglas kannte schon Basil. Valentinus und wird in der Weise dargestellt, daß man Spießglanzasche entweder für sich oder mit etwas ($\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$) Schwefelantimon vermengt in einem hessischen Schmelztiegel bei nach und nach verstärktem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt, wobei die Spießglanzasche, welche aus antimoniger Säure besteht, durch den ihr entweder noch beigemengten oder absichtlich zugesetzten Schwefel des Schwefelantimons zu Antimonoryd reducirt wird, welches mit etwas Schwefelantimon verbunden das leicht schmelzbare Spießglanzglas bildet; die Spießglanzasche darf nicht zu wenig und nicht zu viel geröstet sein, indem im ersteren Falle ein dunkles, undurchsichtiges Glas, im letzteren Falle eine nicht gut fließende, blaßgelbe undurchsichtige Masse erhalten wird. Nach dem Ausgießen auf eine Metallplatte und Erkalten stellt das Spießglanzglas eine hyacinthrothe, durchsichtige, schwere, spröde, glasartige Masse dar, welche außer $\frac{1}{20}$ Schwefelantimon und den das Schwefelantimon verunreinigenden Metallen aus Antimonoryd besteht, sich wie das reine Dryd verhält und etwas in Wasser löslich ist und in der Pharmacie zur Darstellung mehrerer Antimonialpräparate benutzt wird. Seine Güte beruht in der schön hyacinthrothen Farbe.

Anhang. Die Spießglanzasche, *Cinis Antimonii*, soll (wie Bd. 3. S. 223 angegeben) schon im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung bekannt gewesen sein; man erhält sie, indem gepulvertes Schwefelantimon auf einem flachen, irdenen, unglasirten Geschirre ein Paar Linien hoch ausgebreitet und unter beständigem Umrühren anfangs gelinde, dann langsam nach und nach stärker erhitzt wird, bis sich endlich in der Dunkelrothglühhitze keine schwefelige Säure mehr entwickelt, welche durch die Einwirkung des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft auf den Schwefel des Schwefelantimons gebildet wird, während durch denselben zugleich auch das Antimon in antimonige Säure verwandelt wird. Die Spießglanzasche ist aber keine reine antimonige Säure, sondern sie enthält auch eine veränderliche Menge (etwa $\frac{1}{10}$) Schwefelantimon, Antimonoryd, und die fremden Metalle des

Schwefelantimon, bildet ein aschgraues Pulver und dient nur zur Bereitung des Spießglanzglases.

Spießglanzleber, *Hepar Antimonii*, wird jede Verbindung von Schwefelantimon mit einem Schwefelalkalimetall genannt; man erhält sie durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali oder Natron mit Schwefelantimon, wobei sich dunkelbraune oder schwarze alkalische Massen bilden, die außer Schwefelantimon Schwefelalkalimetall auch Antimonorydalkali oder antimonigsaures Alkali enthalten und sich entweder ganz oder größtentheils in Wasser lösen und beim Erkalten entweder Kermes fallen oder — bei größerem Schwefelgehalt — klar bleiben. Sie dienen zur Bereitung des Kermes und des Goldschwefels. In der Vieharzneikunde wird noch dasjenige unreine Schwefelantimon Salz, welches durch Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelantimon und Pulvern der gesammten Masse erhalten wird, als Spießglanzleber, *Hepar Antimonii*, *Kali sulphurato-stibiato* s. *stibiato-sulphuratum*, *Sulphuretum Stibii et Kalii* s. *Antimonii et Potassii* angewendet und ist von der Pharm. würt., hass. und austriac. noch unter den Arzneimitteln aufgeführt worden.

c) *Stibium persulphuratum praecipitatum*.

Sulphuretum Stibii aurantiacum, *Sub-Bisulphuretum Stibii*, *Sulphidum stibicum*, *Stibium* s. *Antimonium bisulphuratum praecipitatum*, *Deutosulphuretum Antimonii* s. *Stibii*, *Hydrosulphuretum Oxyduli Stibii sulphuratum*, *Oxydum Stibii hydrosulphuratum*, *Antimonium sulphuratum aurantiacum*, *Sulphur Antimonii auratum*, *Sulphur stibiato aurantiacum*; Dritthalb-Schwefelantimon, Antimonpersulfid, Doppelt-Schwefelantimon-Niederschlag, schwefelhaltiges hydrothionsaures Spießglanzorydul, Spießglanzschwefel, glanzgoldschwefel, Goldschwefel. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Geschichte. Bereits im 15. Jahrhundert kannte Basil. Valentis den Goldschwefel, indem er ihn Behufs der Bereitung einer rothen Tinktur durch Vermischung einer Lösung von Schwefelantimon in scharfer Buchenaschenlauge mit Essig bereitete. Im Jahr 1654 lehrte Glauber den Goldschwefel aus den Schlacken des mit Weinstein gerösteten Schwefelantimon auf die Weise darstellen, daß diese in Wasser gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit Essig niedergeschlagen wurde; der ausgewaschene Niederschlag wurde getrocknet und als *Panacea antimonialis* oder *Sulphur purgans universalis* aufbewahrt. Da dieses Präparat aber heftige brechenerrigende Wirkungen hatte, so wurde das Verfahren seiner Darstellung verschiedentlich umgeändert, um jene zu mildern. Zufolge der gemachten Beobachtung, daß der Niederschlag mit dem vermehrten Zusatz von Essig immer heller wurde und mildere Wirkungen äußerte, wurde die Lösung der Schlacken erst mit einer geringen Menge Essig vermischt und der dadurch entstehende braunrothe Niederschlag abgefondert, dann wieder ein kleiner Theil zugesetzt und der Niederschlag abgefondert und zuletzt endlich alles durch die hinreichende Menge Säure niedergeschlagen. Dieser letztere Niederschlag wurde als *Sulphur auratum tertiae* s. *ultima praecipitationis* ausgewaschen, getrocknet und vorzugsweise gebraucht. Da jedoch dieses Verfahren

nicht nur zu umständlich und kostbar war, sondern auch bei jedesmaliger Bereitung ein anderes Präparat erhalten wurde, und man auch einsah, daß die ersten Niederschläge die reichsten an Antimon waren, während der letzte mehr Schwefel enthielt, so wurden in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts verschiedene Verbesserungen der Bereitung des Goldschwefels vorgeschlagen. Hirsching gab zuerst im Jahr 1761 ein verbessertes Verfahren an, was darin bestand, 1 Theil Schwefelspießglanz, 2 Theile Schwefel und 4 Theile gereinigte Pottasche in einem Tiegel zu schmelzen, $\frac{1}{4}$ Stunde lang in feurigem Fluß zu erhalten, die ausgegossene und gepulverte Masse in 8 Theilen siedendem Wasser zu lösen und die filtrirte Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zu zerlegen. Wiegleb fand 1775 das Verhältniß des Schwefels zu groß und nahm auf 2 Theile Schwefelspießglanz nur 1 Theil Schwefel und 6 Theile gereinigte Pottasche; jedoch äußerte das erhaltene Präparat wieder heftige Wirkungen, weshalb die Herausgeber der stralsunder Apothekertare vorschrieben, gleiche Theile Schwefelspießglanz und Schwefel mit dem Doppelten gereinigter Pottasche zusammenzuschmelzen, welche Verhältnisse auch in der Dispensatorium Borusso-brandenb. aufgenommen wurden. Wiegleb schrieb nun auch vor, gleiche Gewichtsmengen Schwefelantimon und Schwefel anzuwenden, aber diese nicht mit kohlensaurem Kali zusammenzuschmelzen, sondern in siedender Aegkalilauge zu lösen, wozu auch ähnliche Vorschriften 1781 Götting und 1798 Westrum b gaben; die Herausgeber der Pharm. boruss. vom Jahr 1799 nahmen das Wiegleb'sche Verfahren auf. Hahnemann schrieb in demselben Jahre zur Vermeidung des in dem Schwefel vorkommenden Arsens vor, 4 Theile schwefelsaures Kali mit 1 Theil Kohlenpulver zu schmelzen, bis ersteres in Schwefelkalkum verwandelt ist, denn ein Gemische von 1 Theil Schwefelantimon und ebensoviel kohlensaurem Kali in die fließende Masse einzutragen, bis zum ruhigen Fluß zu erhitzen und nach dem Ausgießen und Pulvern der Masse diese mit Wasser zu behandeln und die Flüssigkeit durch Säure zu zerlegen. Trommsdorff gab 1801 eine Abänderung dieses Verfahrens, indem er 16 Theile schwefelsaures Kali, 4 Theile Schwefelspießglanz und 1 Theil Kohlenpulver zusammenschmolz; Rink that jedoch dar, daß zur vollständigen Zerlegung des schwefelsauren Kalis 2 Theile Kohle erforderlich seien, welches Verhältniß Dumesnil im Jahr 1802 noch verdoppelte, indem er auf 4 Theile schwefelsaures Kali und 2 Theile Schwefelantimon 1 Theil Kohle und außerdem 1 Theil Schwefel vorschrieb. Bucholz fand im Jahr 1810 als das richtige Verhältniß auf 8 Theile schwefelsaures Kali 3 Theile Schwefelantimon und $\frac{1}{2}$ Theile Kohle. In der neueren Zeit haben sich vorzüglich Schlippe, Geiger, Duflos u. A. mit der Ermittlung eines Verfahrens beschäftigt, einen untadelhaften Goldschwefel darzustellen. — Ueber die chemische Constitution des Goldschwefels ist man lange in Ungewißheit geblieben; Proust und Berzelius ließen es ungewiß, ob der Schwefel vollkommen von dem Antimon chemisch gebunden oder nur ein Gemenge von Aenderhalb- oder Zweifach-Schwefelantimon und Schwefel sei, und letzterer bezieht sich besonders auf ein von Schrader ausgeführtes Experiment, daß nämlich dem Goldschwefel durch siedendes Terpentinöl Schwefel entzogen wird, wogegen aber einzuwenden ist, daß die Verwandtschaft des Schwefels zum Antimon im Goldschwefel nicht so stark ist, um nicht in höherer Temperatur und schon bei der des siedenden Terpentinöles zum Theil aufgehoben zu

werden. H. Rose hat nachgewiesen, daß der Goldschwefel wirklich eine chemische Verbindung sei, der aber freien Schwefel enthalten könne, wenn er aus einer schwefelleberhaltigen Flüssigkeit niedergeschlagen worden ist, wie es bei den den Vorschriften der älteren preussischen Pharmacopöen der Fall ist, wo mehr Schwefel zu der Aetzlauge gesetzt wird, als das Antimon binden kann. Bedient man sich aber, wie es von der Mehrzahl der Pharmacopöen vorgeschrieben wird, des Schlippe'schen Goldschwefelsalzes zur Bereitung des Goldschwefels, so wird nur eine Verbindung wie Antimon mit dem Maximum von Schwefel erhalten.

Darstellung. Nach der Pharm. würt., bavar., hass., hannov. und austriae. wird der Hauptsache nach das Wiegleb'sche Verfahren bei der Darstellung von Goldschwefel in Anwendung gebracht, nämlich ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel in Aetzlauge zu lösen und die Lösung durch Schwefelsäure zu zersetzen. Die Pharm. bavar. und hannov. schreiben vor, gleiche Gewichtstheile höchst feingepulvertes Schwefelantimon und Schwefelblumen mit einer hinreichenden Menge ätzender Kalilauge so lange zu kochen, bis die Flüssigkeit gesättigt gelb erscheint und fast Alles gelöst ist, worauf sie mit dem doppelten Wasser vermischt 24 Stunden in einem verschlossenen Gefäße der Ruhe überlassen, dann filtrirt und mit dem 3fachen Gewicht reinem Wasser vermischt, in einem geräumigen Gefäße durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt wird. Bildet sich auf weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer filtrirten Probe der Flüssigkeit kein weiterer Niederschlag, so ist das in Lösung gewesene Antimonschwefelsalz vollkommen zerlegt und der Niederschlag wird einige Male in dem Präcipitirgefäße mit Wasser ausgefüßt, dann auf ein Filter oder — bei größeren Mengen — auf ein mit Filtrirpapier belegtes leinenes Colirtuch gebracht, hier vollkommen mit Wasser ausgewaschen und dann gelinde ausgepreßt und bei mäßiger Wärme getrocknet. Ein gleiches Verfahren soll nach der Pharm. würt., austriae. und hass. befolgt werden, nur wird nach ersterer ein Gemenge von 2 Theilen Antimon und 3 Theilen Schwefelblumen, nach letzterer aber ein Gemenge von 4 Theilen Antimon und 5 Theilen Schwefelblumen und nach der Pharm. austriae. ein Gemenge von 7 Theilen Schwefelantimon und 11 Theilen Schwefelblumen mit der nöthigen Menge Kalilauge gekocht. — Diese Bereitungsweisen haben aber nicht allein den Uebelstand, daß — wie schon oben angeführt ist — mit dem Goldschwefel zugleich eine Quantität Schwefel als Schwefelmilch, sondern auch Schwefelarsen — wenn im Schwefelantimon oder in den Schwefelblumen Arsen vorhanden war — niedergeschlagen und ein in doppelter Beziehung verwerfliches Präparat erhalten wird.

Die übrigen Pharmacopöen haben zum Theil diese Uebelstände dadurch beseitigt, daß sie eine krystallisirbare und deshalb immer gleichmäßige Verbindung von Schwefelnatrium und Dritthalb-Schwefelantimon in ihrem in Wasser gelösten Zustand durch verdünnte Schwefelsäure zerlegen lassen. Schlippe führte zuerst dieses Schwefelsalz, welches unter dem Namen Schlippe'sches Goldschwefelsalz bekannt ist, zur Bereitung des Goldschwefels ein, während man früher das entsprechende Kalisalz, wie es nach Bucholz's Vorschrift durch Glühen eines Gemenges von 8 Theilen schwefelsaurem Kali, 3 Theilen Schwefelantimon und $1\frac{1}{2}$ Theile Kohlenpulver erhalten wird, hierzu benutzte, und auch Berzelius und Geiger dieses Verfahren zu verbessern suchten. Da aber das antimonschwefelige

Schwefelkalkium nur äußerst schwierig krystallisirbar und dann so leicht in Wasser zerfließlich ist, daß es ohne großen Verlust nicht mit Wasser abgespült werden kann, so mußte der Goldschwefel sogleich aus der Lösung der geschmolzenen Masse durch Säure gefällt werden, wobei aber bei Anwendung arsenhaltiger Materialien das Arsen nicht allein mit in die Lösung, sondern auch bei der Zersetzung durch Säure in den Niederschlag übergeht. J. W. Döbereiner machte deshalb den Vorschlag, die Lösung des antimonschwefeligen Schwefelkalkiums durch Glaubersalz zu zersetzen, wobei sich erst schwefelsaures Kali abscheidet, welches durch weiteres Verdunsten der Flüssigkeit so viel wie möglich entfernt wird; bei weiterem Verdunsten krystallisirt dann das antimonschwefelige Schwefelnatrium heraus.

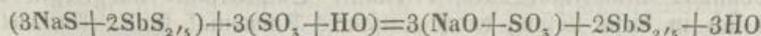
Für die Darstellung dieses Schwefelsalzes sind von den Pharmacopöen verschiedene Vorschriften gegeben worden. Nach der Pharm. boruss. wird ein Gemenge von 12 Theilen wasserfreiem kohlensaurem Natron, 7 Theilen Schwefel, 12 Theilen Schwefelantimon und $1\frac{1}{2}$ Kohlenpulver bei mäßiger Glühhitze zum Fluß gebracht, die ruhig fließende Masse ausgegossen, gepulvert und in einer hinreichenden Menge kochendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Duflos bemerkte aber, daß nach dieser Vorschrift nur eine geringe Ausbeute des Goldschwefelsalzes gewonnen werde, da der größte Theil des Schwefels sich vor dem Eintritt der hohen Temperatur, bei welcher das Gemenge in Fluß kommt, verflüchtigt und das Schwefelantimon durch die nachherige Reaction des Natrons und der Kohle großen Theiles zu metallischem Antimon reducirt werde. — Die Pharm. slesv. hols. hat die ursprüngliche Vorschrift von Schlippe aufgenommen, nach welcher ein inniges Gemenge von 8 Theilen wasserleerem Glaubersalz, 4 Theilen feingepulvertem Schwefelantimon und 2 Theilen Holzkohlenpulver in einem bedeckten heftigen Tiegel bei anfangs schwachem, nachher aber verstärktem Feuer und unter öfterem Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange gerührt wird, bis die schmelzende Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig fließt, worauf sie ausgegossen, gepulvert und in einem eisernen Kessel in der 4- bis 6fachen Gewichtsmenge Wasser kochend gelöst, die Lösung, wenn sie schwarz erscheint und eben so gefärbt durch das Filter geht, mit ein wenig Schwefel — etwa $\frac{1}{8}$ von dem angewendeten Schwefelantimon — gekocht, filtrirt und durch Abdampfen in einer Porcellanschale zur Krystallisation gebracht wird; der während des Eindampfens sich abscheidende Kermes muß durch Filtriren entfernt werden. Aus der concentrirten Lauge erhält man gegen 9 Theile in Tetraedern krystallisirendes Schwefelantimonnatrium und die Mutterlauge enthält etwas freies Natrium und Schwefelnatrium. Die Pharm. slesv. hols. schreibt keine Krystallisation des Schwefelsalzes vor, sondern daß die nach oben angegebenen Verhältnissen zusammengesetzte geschmolzene Masse in der achtfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Absetzen und Filtriren geklärt und mit 1 Theil Schwefel (nämlich auf 8th Th. wasserfreies Glaubersalz u. s. w.) $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers und fortwährendem Umrühren gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und, mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser vermischt durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt werde. Aus dem schon oben Angeführten geht aber hervor, daß — abgesehen vom Schwefelgehalt — ein so dargestellter Goldschwefel arsenhaltig sein kann. — Duflos wies nach, daß es vorteilhafter bei der Bereitung des Schwefelantimonnatriums sei, das schwefelsaure

Natron (das Glaubersalz) erst für sich auf trockenem Wege zu desoxydiren und dann das Schwefelantimon und den Schwefel auf nassem Wege einwirken zu lassen, zu welchem Zweck er vorschreibt, 8 Theile wasserfreies Glaubersalz mit $2\frac{1}{2}$ Theilen fettem Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden lang einem starken Glühfeuer auszusetzen, die zusammengesickerte, aus Schwefelnatrium bestehende Masse in Wasser aufzulösen und die Lösung erst mit 1 Theil Schwefel und nach der Lösung dessen mit 6 Theilen Schwefelantimon eine halbe Stunde lang zu kochen, dann die Flüssigkeit zu filtriren und einzudampfen, wobei gegen 12 Theile schön krystallisirtes Schwefelantimonnatrium erhalten werden. Die Pharm. saxon. hat ein ähnliches Verfahren, aber andere Verhältnisse vorgeschrieben; nach derselben sollen nämlich 6 Unzen zerfallenes Glaubersalz mit 1 Unze Glanzruß innigst vermengt in einem bedeckten hessischen Tiegel so lange erhitzt werden, bis der Inhalt des Tiegels ruhig schmilzt, worauf er in einen eisernen Mörser ausgegossen, nach dem Erkalten gestoßen, in der sechsfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 7 Drachmen Schwefelblumen und $4\frac{1}{2}$ Drachmen Schwefelantimon $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, dann filtrirt und hierauf zur Krystallisation befördert wird. — Eine sehr zweckmäßige Methode der Darstellung des krystallisirten Schwefelantimonnatriums ist noch von Mitscherlich angegeben worden: man löst $5\frac{1}{2}$ Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron in der hinreichenden Menge Regenwasser auf und vermischt die kochende Lösung in kleinen Portionen mit 2 Pfund vorher zu Brei gelöschtem Kalk; so bald das Natron entkohlenfäuert ist d. h. eine filtrirte Probe der Flüssigkeit nicht mehr mit Säuren aufbraust, wird ein Gemenge von 4 Pfund 7 Unzen fein geschlemmten Schwefelantimon und $6\frac{1}{2}$ gewaschenen Schwefelblumen in die Lauge gebracht und das Ganze unter fleißigem Umrühren mit einem Spatel eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten; dann colirt man die Flüssigkeit durch einen Spitzbeutel, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und dampft die klare Flüssigkeit zur Krystallisation ein, wobei gegen 4 bis $4\frac{1}{2}$ Pfund krystallisirtes Schwefelantimonnatrium erhalten werden. Ist eins der Materialien arsenhaltig gewesen, so findet sich dieser theils als unlöslicher arsenigsaurer Kalk mit dem kohlen-sauren Kalk und Antimonoryd-Kalk auf dem Filter, theils als sehr leicht lösliches arsen-schwefeliges Schwefelnatrium in der Mutterlauge der Krystalle. Die Pharm. badens. hat diese Methode aufgenommen, nur schreibt sie auf die Natronlauge 4 Pfund und 9 Unzen Schwefelantimon und 6 Unzen Schwefel vor. Nach der Pharm. univ. wird auf gleiche Weise operirt, aber auf $4\frac{1}{2}$ Pfund krystallisirtes kohlen-saures Natron 1 Pfund Kalk zu Brei gelöst und auf die Lauge 18 Unzen Schwefelantimon und 6 Unzen Schwefelblumen genommen; der nach dem Coliren bleibende Rückstand wird nochmals mit 6 bis 8 Pfund Wasser ausgekocht. — Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Schwefelnatrium muß nach dem Ab-lausen der Mutterlauge durch wenig kaltes Wasser abgospült werden, ehe es zur Darstellung des Goldschwefels verwendet wird. — Bei der Darstellung dieses Präparates selbst muß das Natriumschwefelsalz jedesmal frisch bereitet, das krystallisirte Salz in kaltem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit einer gehörigen Menge Wasser verdünnt werden, ehe zur Zerlegung durch Säure geschritten wird. Es verändert sich nämlich sehr leicht an der Luft und scheidet Kermes auf seiner Oberfläche ab, welcher

sich in dem unzersehten Theile des Salzes löst, wenn die Lösung kochend vorgenommen wird; die durch kochendes Lösen des Schwefelsalzes erhaltene Flüssigkeit giebt dann sehr häufig auch bei der Zerlegung mit Säure einen braunrothen, kermesartigen Niederschlag, was bei einer kalt bereiteten und filtrirten Lösung niemals der Fall ist. Das Verhältniß des krystallisirten Schwefelsalzes zu Wasser in der zur Zerlegung bestimmten Lösung wird verschieden angegeben, ist jedoch auf den Niederschlag von Einfluß in Beziehung auf Farbe und Aggregatzustand; die Pharm. horuss. und saxon. sprechen bloß von einer hinreichenden Menge Wasser, die Pharm. badens. und univ. verordnen aber bestimmte Mengen, nämlich nach ersterer soll die heiß bereitete concentrirte Lösung mit 100 Theilen Wasser verdünnt, und mit gewöhnlicher verdünnter Salzsäure zerlegt, nach letzterer aber das Salz in der 6fachen Gewichtsmenge kaltem Wasser gelöst und mit sehr verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden. — Die zur Zerlegung bestimmte Lösung des Schwefelantimonnatriums wird in ein sehr geräumiges Gefäß gegeben, und so lange mit verdünnter Schwefelsäure (nach der Pharm. saxon. mit verdünnter Salzsäure) vermischt, als noch in einer filtrirten Probe der Flüssigkeit durch Säure ein Niederschlag gebildet wird oder bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Da sich hierbei eine große Menge Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so muß die Zerlegung im Freien vorgenommen werden. Nach beendigter Zerlegung überläßt man das Ganze der Ruhe, bis sich der Goldschwefel abgesetzt hat, gießt dann die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht ihn zu wiederholten Malen mit frischem Wasser aus, bringt ihn dann auf ein Filter oder Colirtuch, süßt ihn hier vollständig aus, preßt ihn zwischen Fließpapier und trocknet ihn an einem mäßig warmen schattigen Orte vollkommen aus, worauf er in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. — Die Pharm. univ. schreibt vor, 10 Unzen Schwefelantimonnatrium in 5 Pfund Wasser zu lösen und diese Lösung nach und nach zu einer Mischung aus 3 Unzen Schwefelsäure und 8 bis 10 Pfund Wasser zu gießen, wodurch ein schöneres Präparat erhalten wird, als wenn umgekehrt verfahren wird.

Erklärung. Wenn Kalilauge mit einer hinreichenden Menge Schwefel gekocht wird, so bildet sich (s. Erklärung bei Schwefelkalium) ein Polysulphuret von Kalium und zugleich unterschwefeligsaures Kali; wird diese Flüssigkeit mit Schwefelantimon gekocht, so entzieht dieses dem Polysulphuret so viel Schwefel, daß sich jenes in Dritthalb-Schwefelantimon und dieses in Einfach-Schwefelkalium verwandelt, welches mit Dritthalb-Schwefelantimon verbunden ein Schwefelsalz darstellt, welches in Wasser gelöst bleibt und bei der Vermischung mit Schwefelsäure so zerlegt wird, daß das Schwefelkalium unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in schwefelsaures Kali verwandelt, das Dritthalb-Schwefelantimon aber, welches in schwefelsaurem Kali nicht löslich ist, abgeschieden wird. So würde sich wenigstens die Erklärung des Ausscheidens von Goldschwefel erklären lassen, wenn das Antimonschwefelkalium rein wäre. Dieses ist aber nicht der Fall, da die von den Pharmacopöen angegebenen Verhältnisse des Schwefels zu groß sind und das Schwefelsalz von dem Kaliumpolysulphuret nicht durch Krystallisation geschieden werden kann; beide werden aber beim Vermischen ihrer Lösung so zerlegt, daß sich neben dem Goldschwefel auch der derjenige Schwefel abscheidet, welcher mehr vorhanden war, als zum Bestehen des freien Einfach-Schwefelkaliums nöthig ist. Selbst dann, wenn auch nicht mehr Schwefel vorhanden war, wird immer

noch eine gewisse Quantität Schwefel aus der Flüssigkeit abgeschieden, indem das vorhandene unterschwefeligsäure Kali durch die Säure zerlegt wird, die abgeschiedene unterschwefelige Säure aber im Moment ihres Freiwerdens in Schwefel und in schwefelige Säure zerfällt, welche letztere wiederum durch das gleichzeitig auftretende Schwefelwasserstoff so zerlegt wird, daß sich sowohl ihr Schwefel, als auch der des Schwefelwasserstoffes abscheidet. — Die Erklärung der Entstehung von Schwefelantimonnatrium s. bei diesem Artikel. Wird dieses Schwefelsalz, welches im wasserfreien Zustand aus 3 Misch. Gew. Einfach-Schwefelnatrium und 2 Misch. Gew. Dritthalb-Schwefelantimon besteht, in seinem in Wasser gelöstem Zustand mit Schwefelsäure behandelt, so sind zur vollständigen Zerlegung 3 Misch. Gew. der letzteren nothwendig, indem diese nur das Schwefelnatrium zerlegt und in schwefelsaures Natron verwandelt, das aufgelöste Dritthalb-Schwefelantimon aber abgeschieden wird, was durch die Formel



verfälscht und also auf diese Weise ein immer gleichmäßiges Präparat erhalten wird, welches nicht mehr Schwefel enthält, als zur chemischen Constitution des Goldschwefels nothwendig ist.

Eigenschaften. Der reine, schwefelfreie Goldschwefel stellt ein blasfeuerrothes oder vielmehr lebhaft pomeranzfarbened, leichtes und lockeres Pulver dar, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt und sich nicht in kaltem Wasser löst; beim Erhitzen an der Luft bläht er sich auf, verbrennt mit blauer Schwefelflamme und hinterläßt Antimonoryd und antimoniige Säure; in verschlossenen Gefäßen erhitzt, giebt er Schwefel aus und verwandelt sich in schwarzes Schwefelantimon. Er löst sich Aetzkali und Aetznatronlauge leicht und auch in der 50fachen Gewichtsmenge Aetzammoniakflüssigkeit; die Lösungen werden auf Zusatz von Säuren wieder zerlegt; durch Salzsäure wird er grau gefärbt und in der Hitze unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Ausscheidung von Schwefel gelöst; siedendes Terpentinöl entzieht ihm einen Theil Schwefel.

Prüfung. Der Goldschwefel muß die angeführten Eigenschaften besitzen und keinen Geruch oder Geschmack haben, in welchem Falle er nicht gehörig ausgewaschen ist; er enthält nach Otto immer etwas Antimonoryd, welches jedoch nicht zu seiner chemischen Constitution gehört, sondern sich wahrscheinlich beim Trocknen gebildet hat, weshalb es nothwendig ist, den gefällten Goldschwefel mit ausgekochtem Wasser auszuwaschen und ihn möglichst schnell zu trocknen; man erkennt die Gegenwart des Antimonorydes dadurch, daß er mit verdünnter Weinsäure digerirt eine Flüssigkeit giebt, die durch Schwefelwasserstoff schön kermesfarben gefällt wird. Der Goldschwefel darf bei der Digestion mit reinem Wasser diesem keine alkalische oder saure Reaction mittheilen und das abfiltrirte Wasser weder durch salzsauren Baryt weiß noch durch salpetersaures Silberoryd weiß oder braun gefärbt oder gefällt werden, indem er sonst Schwefelsäure oder im letzten Falle Salzsäure oder lösliche Schwefelmetalle enthält. Löst sich der Goldschwefel nicht vollständig in der 50fachen Gewichtsmenge Salmiakgeist, so enthält er entweder Kermes oder Schwefel oder auch erdige Beimengungen; ersterer wird daran erkannt, daß sich der Rückstand in concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas

vollständig löst und die Lösung durch Wasser zerlegt wird; der Schwefel wird an seiner gelblichweißen Farbe und dadurch erkannt, daß er sich in Aetzlauge zu einer von Salmiaklösung nicht gefällt werdenden Flüssigkeit löst; bleibt ein weißes Pulver zurück, so kann dieses Gyps sein, der sich in kochendem Wasser löst und aus seiner Lösung durch salzsauren Baryt und oralsaures Ammoniak an den entstehenden weißen Niederschlägen erkannt wird. Erdige Beimengungen, wie Kiesel-erde oder Thonerde, können bei der Bereitung aus den Gefäßen aufgenommen worden sein; erstere erkennt man dadurch, daß man den Goldschwefel mit Salzsäure kocht und den ungelösten Schwefel verbrennt, wobei jene als ein in Säuren unlösliches Pulver zurückbleibt; Thonerde erkennt man durch Digestion des Goldschwefels mit verdünnter Schwefelsäure, Vermischen der Lösung mit etwas schwefelsaurem Kali und Verdampfen der Flüssigkeit an den entstehenden Alaunkrystallen; kohlen-saurer Kalk wird aus dem Goldschwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen und giebt sich in dieser Lösung durch oralsaures Ammoniak kund. Auf metallische Verunreinigungen und vorzüglich auf Arsen wird der Goldschwefel wie das schwarze Schwefelantimon geprüft.

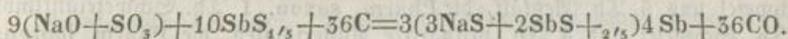
Anwendung. Der Goldschwefel wirkt vorzüglich reizend auf die Schleimhaut des respiratorischen Systems, schweißtreibend und lösend und wird innerlich in Pulvern, Trochiscen, Bissen, Schüttelmirturen und Lectsäften gegen Fieber, vorzüglich gegen entzündliche, katarrhalische und Schleimfieber, hitzige Ausschlagsfieber und harmnächige Wechselstieber, gegen Entzündungen der Athmungswege, namentlich im zweiten Stadium der Luftröhren- und Lungenentzündungen und in Kroupalleiden, gegen Schleimflüsse, namentlich Lungenschleimfluß, chronischen und vernachlässigten Katarrh und bei schleimigem Zustand des Darmkanals, gegen Vegetationskrankheiten in den großen assimilativen Unterleibsorganen und dem Lymphdrüsen-systeme, besonders bei Leberverstopfungen, Milzaufstrebungen, Pfortaderstodungen, Lähmung in der Unterleibs-circulation, dadurch bedingte Wasser-suchten, Quarsantfieber, die in Hydrojen überzugehen drohen, Unterleibs-stropheln und überhaupt bei strophulösen Drüsenverhärtungen, gegen rheumatische und gichtische Affektionen, wenn dieselben vorzugsweise die sero-fibrösen und mukösen Häute ergreifen und mit fränkhaften Ablagerungen und Niederschlägen verbunden sind, gegen kräftige, flechtenartige, gichtische und strophulöse Hautleiden und gegen Brustnervenkrankheiten krampfartiger Natur, vorzüglich im Auswurfsstadium des Keuchstufens, in schleimiger Engbrüstigkeit und stickendem Katarrh angewendet. Außerlich wird der Goldschwefel gar nicht, aber sonst noch zur Darstellung einiger pharmaceutischen Präparate benutzt.

Stibium natronato-persulphuratum.

Sulphuretum Stibii et Natrii cum Aqua, Sulpho-stibias natrius cum Aqua, Natrium sulfantimoniatum, Natrium sulphurato-stibiatum, Natrum sulphurato-hydrothionieum stibiatum Sal Schlippiatum. Antimonpersulfid-Natrium, Schwefelantimonnatrium, antimon-schwefeliges Schwefelnatrium, schwefelhaltiges hydrothionsaures Antimonoxyd-Natron, Schlippe'sches Salz.

Allgemeines. Wir haben oben bei dem Goldschwefel die Bereitungsmethoden dieses Schwefelsalzes nach den Pharmacopöen angegeben

und haben hier bloß die Erklärung seiner Bildung und seine Eigenschaften zu erläutern. Bei der gegenseitigen Einwirkung von kohlen-saurem Natron, Schwefelantimon, Schwefel und Kohlenpulver, wie von der Pharm. boruss. vorgeschrieben wird, tritt der Schwefel an das Natrium zu Dreifach-Schwefelnatrium, während die vorhandene und die durch Einwirkung des Sauerstoffes auf die Kohle entstandene Kohlensäure entweicht und das Aufschäumen der Masse verursacht. Das gebildete Schwefelnatrium verhält sich gegen das Schwefelantimon wie eine Säure, und verbindet sich mit diesem, welches zugleich von dem an Natrium gebundenen Schwefel so viel aufnimmt, daß es sich in Dritthalb-Schwefelantimon verwandelt. Das Schwefelantimonnatrium ist krystallisirbar und kann deshalb von dem noch anhängenden Schwefelnatrium, Schwefelarsennatrium und anderen Beimengungen leicht durch Umkrystallisation gereinigt werden. Da, wie schon oben bemerkt, Du Ross die Beobachtung gemacht hat, daß sich in der geschmolzenen Masse auch metallisches Antimon vorfindet, so muß man annehmen, daß sich ein Theil Aderthhalb-Schwefelantimon in Dritthalb-Schwefelantimon und metallisches Antimon zerlegt hat. — Beim Schmelzen des Schwefelantimon mit Glaubersalz und Kohle wird durch die Einwirkung der letzteren das Glaubersalz in Schwefelnatrium und Kohlenoxydgas, welches entweicht, verwandelt; die gebildete Schwefelbase bestimmt das Schwefelantimon, in Dritthalb-Schwefelantimon und metallisches Antimon zu zerfallen, was durch nachstehende Formel versinnlicht wird.



Bei der Einwirkung ägender Natronlauge auf Schwefelantimon und Schwefel findet derselbe Proceß statt, wie bei der Einwirkung ägender Kalilauge (s. Erklärung bei Goldschwefel), nur wird in diesem Fall ein krystallisirtbares und daher leicht zu reinigendes Salz erhalten. — Das Schwefelantimonnatrium krystallisirt in farblos durchsichtigen Tetraëdern, zum Theil auch in schiefer auf einander gruppirten rhomboidalen Tafeln; zuweilen sind die Krystalle gelblich, was von überschüssigem Schwefel herrührt. Es ist luftbeständig, beschlägt jedoch häufig mit einem kermesfarbenen Ueberzug, hat einen stechend salzigen, kühlenden, dann widerlich stechenden, metallisch schwefeligen, lang anhaltenden Geschmack, reagirt nicht alkalisch und löst sich leicht in Wasser; Säuren schlagen aus der Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas Goldschwefel nieder und Weingeist schlägt ein weißes Salz nieder; die Lösung nimmt in der Siedhize Schwefel, Antimon, Schwefelantimon und Antimonoryd auf und läßt beim Erkalten den Schwefel gänzlich und unverändert, das Antimon und Schwefelantimon als Kermes und das Antimonoryd als Crocus wieder fallen. — Das Schwefelantimonnatrium wird bis jetzt bloß zur Darstellung des Goldschwefels benutzt, wozu es aber jedesmal frisch bereitet werden muß; es verdient jedoch, statt des nachfolgenden antimon-schwefeligen Schwefelcalciums als Arzneimittel geprüft zu werden, da es immer von einer gleichmäßigen Zusammensetzung erhalten wird.

Stibium calcareo-persulphuratum.

Sulphuretum Stibii et Calcii s. Antimonii cum Calcio, Sulphostibias calcicus, Antimonium et Calcium sulphuratum, Calcium sul-

phurato-stibiatum, Calcaria sulphurato-stibiata, Calx Antimonii s. Stibii cum Sulphure Hoffmanni, Hepar Antimonii calcaem, Calx Antimonii s. Stibii sulphurata; Antimonpersulfid = Calcium, Schwefelantimoncalcium, antimon Schwefeliges Schwefelcalcium, Hoffmanns Spießglanzkalk mit Schwefel, kalkhaltige Spießglanzleber, spießglanzhaltiger Schwefelkalk, Schwefelspießglanzkalk. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., saxon., hadens et univ.

Darstellung. Diese zuerst im 18ten Jahrhunderte von Hoffmann dargestellte und als Geheimmittel verkaufte antimonhaltige Schwefelleber wurde von Westrumb 1793 untersucht und im Jahr 1796 von Bremsler seine Darstellungsmethode bekannt gemacht; die ursprüngliche von Hoffmann eingeführt und in der Pharm. würt. aufgenommene Methode soll die sein, 10 Theile gebrannte Austerschalen, 3 Theile präparirtes Schwefelantimon und 4 Theile Schwefel innigt vermengt, in einem heftigen, gut bedeckten Tiegel eine Stunde lang zu glühen. Alle übrigen Pharmacopöen geben hiervon verschiedene und auch unter sich abweichende Verhältnisse der genannten Stoffe; so die Pharm. bavar. 1 Theil Schwefelantimon, 1 Theil Schwefel und 4 Theile Kalkhydrat, die Pharm. Hass. 2 Th. Schwefelantimon, 1 1/2 Th. Schwefel und 5 Th. Aetzalk, die Pharm. boruss. 1 Th. metallisches Antimon, 2 Th. Schwefel und 8 Theile präparirte Austerschalen, die Pharm. slesv.-hols. 1 Th. Schwefelantimon, 1 1/2 Th. Schwefel und 5 Th. Aetzalk, die Pharm. saxon. 1 Th. Schwefelantimon, 1 Th. Schwefel und 4 Th. präparirte Austerschalen, die Pharm. hadens. 3 Th. Schwefelantimon, 4 Th. Schwefel und 8 Th. Aetzalk und die Pharm. univ. dieselben Verhältnisse, aber gebrannte Austerschalen. Alles muß möglichst fein gepulvert und innigt gemengt sein, das Gemenge in einem Tiegel fest gedrückt und entweder dieser durch einen Deckel und Lehm verschlossen oder das Gemenge mit einer zollhohen Lage von Kalk, Kreide oder Austerschalen bedeckt werden, worauf der Tiegel erhitzt und 1/2 bis 1 Stunde oder so lange geglüht wird, bis eine Probe des Gemenges nicht mehr grau, sondern bräunlich ausfiehet. Man nimmt dann den Tiegel aus dem Feuer, läßt ihn erkalten und entfernt dann die Decke oder Kalklage, worauf man den Inhalt schnell zerreibt und in kleine Gläser bringt, welche gut verschlossen und auch noch mit Thierblase verbunden werden. Nach der Pharm. hannov. wird 1 Th. Goldschwefel und 3 Th. gebrannter Kalk mit 24 Th. Regenwasser vermischt und das Gemische in einer Porcellanschale bei gelinder Wärme eingetrocknet und der pulverige Rückstand in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. — Nach keiner dieser Vorschriften wird ein reines Antimon Schwefelcalcium erhalten, sondern ein Gemenge von diesem, braunem Spießglanzoryd, Kalk und Gyps, welches bräunlich oder gelblich grau ist, sich in Wasser nur theilweise und schwierig löset und von Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Goldschwefel zerlegt wird. Ein reines Schwefelantimoncalcium erhält man, wenn 1 Theil reines Schwefelcalcium mit 2 Theilen Goldschwefel und 6 bis 8 Theilen Wasser einige Minuten gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und diese zur Trockne verdunstet wird, wobei eine rothbraune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse hinterbleibt, die ebenfalls durch Säuren zerlegt wird.

Anwendung. Der spießglanzhaltige Schwefelkalk wirkt stark reiz-

zend und wird innerlich in Pulvern und Pillen, zweckmäßiger aber in der Auflösung als Aqua sulphurato-stibiata (s. unten) gegen langwierige, hartnäckige Hautleiden, besonders gegen veraltete Flechten und Krätze, gegen krätzartige, Strophulöse, gichtisch-rheumatische, syphilitische und Mercurial-Dyskrasien, entartete Lustseuche, mit Ausschlag und Schleimflüssen verbundene Stropheln, gegen veraltete, mit Astenbildungen, Gelenkschwellungen und Gliedersteifigkeit verbundene Gichtübel, gegen Unterleibsverschleimungen, Leberanschwellungen und engbrüstige Beschwerden benutzt; äußerlich dient er in Bähungen, Umschlägen, Waschungen, Bädern, Linimenten und Pflastern (?) gegen veraltete Hautausschläge und gichtisch-rheumatische Affektionen, Drüsenanschwellungen, torpide, schlecht eiternde Geschwüre, scharfe Lokalschweife, Ohrenflüsse, Schleimhämmorrhoiden u. s. w., hartnäckige Nervenschmerzen und Lähmungen, katarthalsche Affektionen des Seh- und Hörorgans, entzündliche Seitenschmerzen u. s. w.

Die Aqua sulphurato-stibiata wird — bei jeder Verordnung frisch — auf die Weise bereitet, daß 2 Drachmen spießglanzhaltiger Schwefelkalk mit 5 Pfund Brunnenwasser auf 4 Pfund eingekocht und die Flüssigkeit noch heiß in gut zu verstopfenden Flaschen filtrirt wird. Sie muß vollkommen klar sein und beim Vermischen mit Salzsäure eine ziemliche Menge Goldschwefel fallen lassen.

Arsenicum sulphuratum.

Sulphureta Arsenici. Schwefelarsen, geschwefeltes Arsen.

Allgemeines. Das Arsen verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen; zwei dieser Verbindungen kommen in der Natur vor, waren früher officinell und finden sich auch jetzt noch in einigen Pharmacopöen aufgezichnet; die eine ist diejenige Verbindung, welche aus gleichen Mischungsgewichten Arsen und Schwefel, die zweite die, welche aus 1 Misch. Gew. Arsen und $1\frac{1}{2}$ Misch. Gew. Schwefel besteht.

1) **Arsenicum rubrum, Sulphuretum Arsenici rubrum, Sulphidum hyp-arsenicum, Arsenicum sulphuratum rubrum, Realgar, Sandaraca;** Rothes Schwefelarsen oder Schwefelarsenik, Arsensubjulfür, Realgar, Rubin Schwefel, Arsenrubin, rothes Rauschgelb, Sandarach. Pharm. würt., badens. et univ.

Das rothe Schwefelarsen war schon den Alten bekannt und wurde von ihnen als Heilmittel benutzt; es findet sich natürlich in schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, gewöhnlich in nadel- und haarförmigen Krystallen von morgenrother, ins Gelbe oder Braune ziehender Farbe, und wird auf den Arsenikhütten durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit überschüssigem Arsen oder arsenige Säure oder durch Destillation des Schwefelkieses mit Arsenkies dargestellt, wo es dann eine rubinrothe oder rothbraune, feste, zusammenhängende Masse von muschlichem Bruch bildet und ein pomeranzengelbes Pulver giebt; sein spec. Gewicht ist 3,334.; es ist schmelzbar und flüchtig, hat keinen Geschmack und löst sich nicht in Wasser, aber unter theilweiser Zersetzung in den ägenden Alkalien und auch in Ammoniak; an der Luft erhitzt verbrennt es unter Entwicklung schwefeliger und arseniger Säure.

2) **Arsenicum citrinum, Sulphuretum Arsenici citrinum, Sulphidum arsenicosum, Arsenicum sulphuratum citrinum s. flavum,**

Auripigmentum; Gelbes Schwefelarsen oder Schwefelarsenit
Arsensulfür, Kauschgelb, Operment. Pharm. würt., bavar.,
slesv. hols., hadens. et univ.

Das gelbe Schwefelarsen wurde ebenfalls schon von den Alten unter dem Namen Arsenicon als Heilmittel benutzt. Es findet sich natürlich zuweilen nur in schiefen rhombischen Prismen krystallirt, gewöhnlich aber in undeutlichen krystallinischen citronengelben Massen und wird künstlich durch Zersetzung der arsenigen Säure mit Schwefelwasserstoff, im Großen aber durch Sublimation von Schwefel mit arseniger Säure dargestellt und bildet dann eine feste, lebhaft citronengelbe bis orangegelbe Masse, die im feinsten Zustand das Königs-gelb darstellt; es ist leicht schmelzbar und flüchtig, im frisch gefällten Zustand etwas in Wasser löslich, weshalb eine Lösung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff nur gelb gefärbt und erst bei Zusatz von Salzsäure gelb gefärbt wird und löst sich in den ägenden Alkalien und Ammoniak (Ueber das chemische Verhalten s. arsenige Säure). das durch Sublimation von Schwefel und arseniger Säure erhaltene gelbe Schwefelarsen soll nach Guibourt gegen 94 Theile arsenige Säure enthalten, weshalb es auch weit giftiger wirkt, als das natürliche oder durch Präcipitation erhaltene.

Beide Schwefelverbindungen werden jetzt nicht mehr als Heilmittel benutzt, dienen aber mitunter noch als Malerfarbe, zu welchem Zwecke sie aber durch die gefahrloseren Chromfarben verdrängt worden sind. Das rothe Schwefelarsen ist ein Bestandtheil der indianischen Weisfeuer-masse, welche mitunter noch in den Apotheken verlangt und durch inniges Vermengen von 2 Theilen rothem Schwefelarsen, 7 Theilen Schwefelblumen und 24 Theilen Salpeter dargestellt wird. Das gelbe Schwefelarsen wird zuweilen noch in der Färberei in Verbindung mit Schwefelkalium und dadurch desoxydirten Indig zum Blaudruck und als Haarvertilgungsmittel benutzt. Das in den orientalischen Ländern zum Vertilgen der Haare an verborgenen Stellen gebräuchliche Kusma oder Rhusma soll aus 8 Theilen Kalk, 2 Theilen gelbem Schwefelarsen und 1 Theil Wallererde bestehen; das Gemenge wird mit Wasser zu einem Teig gemacht, auf die zu enthaarenden Stellen gestrichen und nach einigen Minuten wieder abgenommen und mit Seifenwasser nachgewaschen, wobei die Haare mit der Wurzel ausgehoben werden und nicht wieder nachwachsen. Als Liqueur probatorius auf mit Bleioryd verfälschte Weine hat die Pharm. würt. eine Flüssigkeit aufgenommen, die auf die Weise bereitet wird, daß man 1 Theil gelbes Schwefelarsen und 2 Theile Aetzalk mit der hinreichenden Menge Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis auf 2 Theile einkocht und die helle Flüssigkeit, welche arsen-schwefeliges Schwefelcalcium enthält, abgießt.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum.

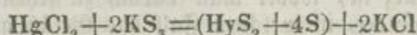
Sulphuretum Hydrargyri s. hydrargyricum, Bisulphuretum Hydrargyri, Mercurius cum Sulphure s. sulphuratus, Aethiops mercurialis s. mineralis; Schwarzes Schwefelquecksilber, amorphes Quecksilbersulfid, Quecksilbermoir, mineralischer Moir. Pharm. würt., bavar., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., hadens. et univ.

Geschichte. Der Quecksilbermoir ist nach der Angabe des Jesuiten

Martius schon lange vor der ersten Ankunft der Europäer in China, welche im 14ten Jahrhundert statt fand, den Chinesen bekannt gewesen, und muß es auch vor dieser Zeit den Arabern gewesen sein, da diese nach Geber's und Avicenna's Angabe die Bereitung des Zinnober's kannten. Jedoch erst im 17ten Jahrhundert soll er von dem englischen Leibarzt Tourquet de Mayerne in dessen Schriften als Arzneimittel erwähnt worden sein und 1689 gab Harris die Vorschrift, ihn aus gleichen Theilen Quecksilber und Schwefel durch Zusammenreiben darzustellen, eine Vorschrift die jetzt fast überall noch gültig ist. Später gingen einige Chemiker von dieser Vorschrift ab und stellten ihn durch Schmelzen dar, aber die Erfahrungen der Aerzte sprachen gegen dieses Verfahren und die Harris'sche Vorschrift wurde wieder befolgt.

Darstellung. Dieses Quecksilberpräparat wurde nach den früheren Pharmacopöen und auch noch nach der Pharm. havar. auf die Weise bereitet, daß man Schwefel in einem gußeisernen oder irdenen Geschirr bei gelinder Wärme zum Schmelzen bringt, die vorgeschriebene Menge zuvor erwärmtes Quecksilber nach und nach hinzu bringt (nach der Pharm. havar. gleiche Theile Schwefel und Quecksilber) und dann noch so lange fortrührt, bis die Masse schwarz ist, wobei man darauf zu sehen hat, daß sich der Schwefel nicht entzündet, in welchem Fall das Gefäß augenblicklich bedeckt und vom Feuer entfernt wird; nach dem Erkalten wird die Masse zum feinsten Pulver zerrieben; das so bereitete Präparat führte den Namen *Aethiops mineralis fusione paratus*, Quecksilbermohr durch Schmelzen bereitet. — In neuerer Zeit und nach Vorschrift der angegebenen Pharmacopöen wird der Quecksilbermohr nur durch Zusammenreiben von gleichen Theilen Quecksilber und gewaschenen Schwefelblumen (nach der Pharm. würt. 3 Theile Quecksilber und 2 Theile Schwefelblumen, nach der Pharm. austriac. 2 Theile Quecksilber und 1 Theil Schwefelblumen) bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Es ist ein langwieriges Reiben nothwendig, bis alles Quecksilber mit dem Schwefel so verbunden ist, daß man selbst unter der Loupe keine Quecksilbertügelchen mehr wahrnimmt und es ist zweckmäßig nur kleine Quantitäten in einer geräumigen Reibschale mit breiter flacher Pistille zu bearbeiten; zur Beschleunigung der Arbeit gestatten einige Pharmacopöen eine gelinde Erwärmung der Reibschale und schwaches Befeuchten des Pulvers; es ist jedoch besser, dieses zu unterlassen und das Gemenge entweder in ein starkes geräumiges Glas zu geben und dieses an den Sägebalken einer in Thätigkeit begriffenen Sägmühle zu befestigen oder es nach Geiger mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak befeuchtet anfangs recht schnell bis zum Trockenwerden zu reiben. Die Schwefelalkalien befördern zwar die Tödtung des Quecksilbers sehr, zu welchem Zweck auch Tadel empfohlen hatte, das Quecksilber, ehe es mit Schwefel vermischt wird, mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Schwefelkalium zu reiben und nach der Tödtung auszuwaschen, aber die alkalische Verbindung läßt sich nur schwierig auswaschen, während bei Anwendung von Schwefelammonium gar kein Auswaschen nothwendig ist, indem sich das Ammoniak schon während des Reibens verflüchtigt. — Erst durch Mitscherlich's Versuche wurde dargethan, daß sich beim Reiben von Quecksilber mit hinreichendem Schwefel eine wirkliche chemische Verbindung, die wie der Zinnober zusammengesetzt ist, bilde und der überschüssige Schwefel, wie er nach allen Vorschriften vorhanden ist, mit dem Schwefelquecksilber nur vermengt

fei, und durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff aufgelöst und entfernt werden könne. Dieses Schwefelquecksilber unterscheidet sich von dem Zinnober nur durch den krystallinischen Zustand des letztern und kann in diesen selbst übergeführt werden, wenn es der Sublimation unterworfen wird, während der bis zum Verdampfungspunkt erhitzte Zinnober beim Einwerfen in kaltes Wasser in schwarzes amorphes Schwefelquecksilber verwandelt wird. Dieses schwarze Schwefelquecksilber bildet sich auch, wenn die Lösung des Quecksilberoxydes, Chlorides, Bromides, Jodides und Cyanides mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelt wird, während es bei wenig Schwefelwasserstoff mit einem Theil unzersehtem Drydsalz, Chlorid u. s. w. verbunden niedersfällt. Auch bei der Zersetzung der genannten Lösungen mit einer Lösung von Dreifach-Schwefelkalium fällt amorphes Schwefelquecksilber mit überschüssigem Schwefel als ein schwarzes Pulver, welches früher unter dem Namen: Kriell's schlafmachendes Pulver, *Pulvis hypnotices s. narcoticus Kriellii Aethiops mineralis praecipitatus*, *Aethiops narcoticus*, officinell war und sich durch seine größere medicinische Wirksamkeit von dem gewöhnlichen Quecksilbermoor unterscheidet; seine Bildung kann durch nachstehende Formel versinnlicht werden



und es enthält demnach so viel Schwefel, wie das nach der Pharm. austr. dargestellte Präparat.

Eigenschaften. Der jetzt gebräuchliche Quecksilbermoor stellt ein schwarzes, schweres Pulver dar, während der durch Schmelzen bereitete mehr grauschwarz, zum Theil mit einem Stich ins Violette, und noch gewichtiger ist und der durch Fällung dargestellte ein höchst zartes, lockeres, sammtschwarzes Pulver bildet; er hat keinen Geschmack, brennt an der Luft erhitzt mit blauer Flamme, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren und wird von concentrirter Salpetersäure unter Bildung von Zinnober, Quecksilberchlorid und Schwefelsäure und Entwicklung von Salpetergas zersetzt. Concentrirte Alkalien entziehen ihm anfangs den überschüssigen Schwefel; beim Kochen mit überschüssiger Lauge löst sich der durch Zusammenreiben oder Fällern bereitete Quecksilbermoor gänzlich oder fast gänzlich auf, beim Erkalten schwärzt sich die Lösung und läßt Moor mit Krystallen eines Kaliumquecksilbersulfides fallen; durch Schmelzen bereiteter Moor verwandelt sich aber beim Kochen mit Kalilauge gewöhnlich in Zinnober.

Prüfung. Der Quecksilbermoor muß ein reinschwarzes, kaum graues, nicht ins Violette gehendes Pulver darstellen und sich in der Hitze vollkommen verflüchtigen, darf beim Anreiben mit Wasser unter der Loupe keine Quecksilberfögelchen erkennen lassen und an kalte Salpetersäure keine Quecksilber abgeben und muß sich bei der Behandlung mit Alkalien wie oben angegeben verhalten; dabei rothwerdender ist durch Schmelzung dargestellt.

Anwendung. Er wird theils für sich, theils in Verbindung mit Schwefelantimon innerlich angewendet, worüber bei Nachfolgendem nachzusehen.

Hydrargyrum sulphurato-stibiatum.

Sulphuretum Hydrargyri stibiatum s. hydrargyrico-stibiatum,
Sulphuretum Hydrargyri et Stibii, Hydrargyrum stibiato-sulphuratum

nigrum, Aethiops antimonialis s. antimoniato-mercurialis, Mercurius, cum Antimonio s. antimoniatus; Schwefelantimon oder Schwefelspießglanz = Quecksilber, Spießglanzmoir, mercurialischer Spießglanzmoir. Pharm. uti supra et austriac.

Darstellung. Dieses zuerst von Hurham im Jahr 1750 eingeführte Heilmittel wird nach dessen Vorschrift durch Zusammenreiben von 4 Theilen Quecksilber, 3 Theilen Schwefelspießglanz und 2 Theilen Schwefel dargestellt, welche Vorschrift von den neueren Pharmacopöen dahin abgeändert worden ist, daß die Pharm. würt. und univ. 1 Theil Quecksilber und 2 Theile Schwefelantimon, die Pharm. bavar. gleiche Theile schwarzes Schwefel-Quecksilber und Schwefelantimon und, hiermit übereinstimmend, die Pharm. Hass., horuss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon. und badens. 1 Theil Quecksilber, 2 Theile Schwefelspießglanz und 1 Theil Schwefel vorschreiben. Das Gemenge wird unter Befehdung so lange gerieben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind. Ob dieses Präparat ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefelquecksilber oder einer Verbindung beider ist, kann noch nicht bestimmt werden.

Eigenschaften und Prüfung. Der Spießglanzmoir stellt ein schweres, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, in welchem weder Quecksilberkügelchen noch glänzende Theilchen von Schwefelspießglanz erkennbar sein dürfen.

Anwendung. Der Quecksilbermoir wirkt, wie der Spießglanzmoir, reizend und lösend, doch weniger reizend, als dieser und auch minder nachtheilig auf die Digestionsorgane. Ersterer wird vorzüglich gegen Verschleimungen der Darm- und Brustorgane, Strophelkrankheit, torpide Störungen im Pfortadersystem, Leberverstopfungen und durch Verderbtheit der Säfte bedingte Hautleiden, auch gegen Milchborke und Flechtenausschlag, chronische Gicht und Rheumatismen, der Spießglanzmoir gegen Strophulöse Affektionen der Kinder, besonders bei strophulösen Hautauschlägen, Milchborke, Kopfgrind, strophulösen Augenkrankheiten und Ohrenflüssen, Drüsenanschwellungen und Verhärtungen, ferner gegen chronische Hautauschläge, veraltete gichtisch-rheumatische, bereits in Dyskrasie ausgeartete Uebel und die davon abhängigen verschiedenen, fränkhaften Rückwirkungen, gegen syphilitische Krätze u. s. w. angewendet; beide werden in Pulvern, Pillen, Bissen und Trochiscen gegeben. — Das Pulvis hypnoticus ist jetzt sehr mit Unrecht außer Gebrauch gekommen und sollte neuerdings von Aerzten auf seine Wirkungen geprüft werden. Es ist wahrscheinlich in seinen Wirkungen zu dem gewöhnlichen Schwefelquecksilber so, wie der Kermes zum schwarzen Schwefelantimon sich verhält.

Hydrargyrum sulphuratum rubrum.

Sulphuretum Hydrargyri s. hydrargyri rubrum, Bisulphuretum Hydrargyri rubrum, Hydrargyrum bisulphuratum rubrum, Cinnabaris, Rothes Schwefelquecksilber, rothes Quecksilbersulfid, Zinnober. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv.-hols. hannov., saxon., badens et univ.

Geschichte und Vorkommen. Der Zinnober ist schon den Alten unter dem Namen Minium bekannt gewesen und Geiger fand ihn in Farnen von alten ägyptischen Grabmälern; nach Theophrastus Eresius, welcher

im 4ten Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung lebte, soll ihn ein Athenienser Kallias über 100 Jahre früher entdeckt haben. Auch die Araber und Chinesen kannten den Zinnober und stellten ihn auf trockenem Wege dar; seine Darstellung auf nassem Wege wurde zuerst im Jahr 1687 von Schulze ermittelt und diese Methode von Friedr. Hoffmann, Kirchoff, Brunner und J. W. Döbereiner verbessert. Er findet sich ziemlich häufig als Bergzinnober in der Erde.

Darstellung. Diese geschieht gewöhnlich fabrikmäßig, jedoch soll sie nach der Pharm. würt. und hass. für den medicinischen Gebrauch in den Laboratorien der Apotheken vorgenommen werden. Man verfährt dabei auf folgende Art: in einem mehr weiten als tiefen, gläsernen irdenen Gefäße wird über gelindem Kohlenfeuer 1 Theil Schwefel zum Schmelzen gebracht, dann in kleinen Portionen 6 Theile (nach der Pharm. würt. nur 3 Theile) erwärmtes Quecksilber darunter gerührt und das Gemisch unter stetem Umrühren so lange erhitzt, bis es sich mit einem Geprassel entzündet; das nun gebildete amorphe Schwefelquecksilber wird nach dem Erkalten zerrieben und in einen Kolben gebracht, der nur zur Hälfte davon erfüllt und mit einem Kreide- oder Thonstöpfel lose verschlossen wird. Dieser Kolben wird in ein Sandbad gestellt und hier auf die oben beim Quecksilberchlorür angegebene Weise der Sublimation unterworfen, mit der man so lange fortfährt, bis der Boden des Kolbens leer ist. Nach dem Erkalten wird das Gefäß zerschlagen und die sublimirte Masse auf einem Reibstein von Porphyr mit Wasser zum feinsten Pulver gerieben, getrocknet und als *Cinnabaris factitia praeparata*, präparirter künstlicher Zinnober, aufbewahrt. Der in China und Holland fabricirte Zinnober soll nach Paissé durch Schlemmen und langes Aufbewahren unter Wasser an einem dunklen Orte die ihm eigenthümliche brennendrothe Farbe erhalten. Früherhin bewahrte man den bei der Bereitung der Spießglanzbutter nach der älteren Vorschrift — aus Schefelantimon und Quecksilberchloryd — als Nebenprodukt auftretenden Zinnober, dem man eigenthümliche Wirkungen zuschrieb, unter dem Namen *Cinnabaris Antimonii*, Spießglanzzinnober, in den Apotheken auf.

Jetzt wird der Zinnober auch sehr häufig auf nassem Wege bereitet, wobei man nach Brunner auf folgende Weise verfährt: man vermengt 300 Theile Quecksilber mit 114 Theilen Schwefel, bis alle Quecksilberkugeln verschwunden sind und übergießt dann das Gemenge unter fortgesetztem Reiben nach und nach mit einer Auflösung von 75 Theilen Kalihydrat in 400 bis 450 Theilen Wasser, erwärmt das Gemische in einer irdenen oder porcellanenen Schale bis auf 45°C., wobei man anfangs fortwährend, später aber nur von Zeit zu Zeit umrührt; diese Temperatur muß so viel wie möglich gleichmäßig unterhalten werden und darf nicht 50° übersteigen und das etwa verdunstende Wasser muß fortwährend ersetzt werden. Nach mehreren Stunden lang fortgesetzter Digestion fängt der bis dahin graulich schwarz gefärbte Mohr an, seine Farbe zu verändern, und in schmutzig braunroth überzugehen, in welchem Zeitpunkt die Temperatur nicht über 45° sein darf; wird die Flüssigkeit hierbei gallertartig, was mitunter der Fall ist, so muß Wasser zugefetzt werden, damit der Mohr immer pulverig bleibt; die Farbe desselben wird nun immer lebhafter roth, mitunter mit überraschender Schnelligkeit und hat sie den höchsten Glanz erreicht, so wird die Schale vom Feuer genommen und dieselbe noch einige

Stunden in gelinder Digestion erhalten. Je nach der Menge der in Arbeit kommenden Körper dauert diese mehr oder minder lang und währt ohngefähr 8 Stunden, wenn obige Verhältnisse Grammen ausdrücken, wobei gegen 328 bis 330 Grammen = 11 Unzen Zinnober gewonnen werden, welcher mit Wasser ausgewaschen und von dem etwa noch anhängenden Quecksilber durch Schlemmen befreit werden muß. — Einfacher und vortheilhafter kann man auf nassem Wege den Zinnober nach J. W. Döbereiner auf die Weise bereiten, daß man metallisches Quecksilber mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten Lösung des auf irgend eine wohlfeile Weise bereiteten Fünffach-Schwefelkaliums in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren mit einem flachen Pistill so lange gelinde erhitzt, bis das Quecksilber in eine dunkelrothe pulverige Masse verwandelt worden ist, dann die überstehende Flüssigkeit entfernt, die pulverige Masse mit einer verdünnten Kalilauge übergießt und hiermit bei einer Temperatur von + 40 bis 45°C. so lange reibt, bis das Pulver brennend roth erscheint, worauf es ausgewaschen und getrocknet wird. Die von dem Zinnober abgegossenen Laugen enthalten Einfach-Schwefelkalium und etwas Quecksilber gelöst und können, nachdem sie in der Siedhize wieder mit Schwefel gesättigt worden sind, aufs Neue zur Zinnoberbereitung benutzt werden. — Nach Martius kann die Bildung des Zinnobers schon in der Kälte bewerkstelligt werden, wenn man ein Gemische von 1 Theil Schwefelblumen und 7 Theilen Quecksilber in einem sehr starken Glas mit 2 bis 3 Theilen sehr concentrirter Schwefelleberlösung übergießt und das Glas, welches nicht ganz angefüllt sein darf, zwischen Sägespäne in ein Kistchen gepackt an den obern Balken der Säge einer in Thätigkeit begriffenen Schneidmühle befestigt, wo sich nach 2 bis 3 Tagen der schönste Zinnober gebildet hat. —

Erklärung. Schwefel und Quecksilber durchdringen sich mit erhöhter Temperatur unter schwacher Feuererscheinung zu amorphem Schwefelquecksilber, welches in höherer Temperatur sich verflüchtigt und als krystallinisches Schwefelquecksilber von rother Farbe sublimirt, ohne daß dabei Schwefel oder Quecksilber ausgeschieden wird, wenn nicht eins derselben im Ueberschuß vorhanden war. Wirkt Quecksilber in seiner Verbindung mit Chlor auf Schwefelantimon, so wird das Chlor von dem Antimon und das freigewordene Quecksilber von dem Schwefel zu Schwefelquecksilber angezogen, welches wegen der hohen Temperatur in Dampfform übergeht und beim Erkalten das krystallinische Schwefelquecksilber bildet. — (s. Formel bei Stibium muraticum) — Wenn Fünffach-Schwefelkalium auf Quecksilber wirkt, so entläßt es an dieses $\frac{1}{2}$ seines Schwefels und verwandelt sich in Einfach-Schwefelkalium, was die Formel $KS_5 + 2Hy = KS + 2HyS_2$ anzeigt und das Schwefelquecksilber wird durch die fortdauernde Einwirkung der Lauge in Zinnober verwandelt.

Eigenschaften. Der Zinnober kommt in der Natur zuweilen in durchscheinenden, cochenillrothen Rhomboëdern und deren Abänderungen vor; im sublimirten Zustand stellt er eine dunkelcochenillrothe oder hellbraunrothe, strahlig-krystallinische Masse von 8,1 spec. Gewicht dar, die beim Zerreiben ein lebhaft scharlachrothes Pulver giebt; der chinesische und der holländische Zinnober, welcher letzterer auch den Namen Vermillon führt, ist am schönsten, doch steht ihm der auf nassem Wege gut bereitete nichts nach. Er wird beim Erhitzen dunkler, verbrennt an der Luft erhitzt mit blauer Flamme, läßt sich in verschlossenen Gefäßen unverändert

sublimiren, ist geruch- und geschmacklos, wirkt — wie das schwarze Schwefelquecksilber — nicht giftig, ist unlöslich in Wasser und Weingeist, wässerigen Alkalien und Säuren.

Prüfung. Der im Handel vorkommende präparirte Zinnober kann mit Mennige, rothem Eisenoryd und rothem Schwefelarsen und der auf nassem Wege bereitete mit metallischem Quecksilber verunreinigt sein. Mennige und Eisenoryd geben sich dadurch kund, daß ein so verunreinigter Zinnober sich nicht vollständig verflüchtigt; wird der Rückstand mit Essig digerirt und die Flüssigkeit dann durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefällt, so war Bleioryd vorhanden, welches sich, wenn es als Mennige vorhanden war, auch dadurch kund giebt, daß der Zinnober beim Uebergießen mit Salpetersäure braun gefärbt wird; ist der Rückstand der Verflüchtigung Eisenoryd, so löst sich dieses in erhitzter Salzsäure und kann durch Blutlaugensalz in der Lösung nachgewiesen werden; rothes Schwefelarsen wird durch Natriumalkalilauge ausgezogen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. Beimengung von metallischem Quecksilber oder — wenn die Operation während der Bereitung nicht gehörig geleitet worden ist — mit einer Verbindung mit Schwefelquecksilber und salpetersaurem Quecksilberoryd — wenn er aus einem durch Fällung dargestellten Quecksilbermoor bereitet worden ist — giebt sich dadurch kund, daß der Zinnober beim Uebergießen mit kalter Schwefelsäurelösung schwarz wird; durch Schütteln und gelinden Erwärmen hiermit wird er aber wieder roth.

Anwendung. Der Zinnober wird jetzt nur noch als Malerfarbe, mitunter auch noch zum Färben einiger pulverigen Arzneimittel und zu Räucherungen bei syphilitischen Ausschlägen benutzt; in der Pharmacie dient er noch zur Darstellung von reinem Quecksilber.

Unter dem Namen *Mercurius violaceus* war sonst eine Art von Schwefelquecksilber im Gebrauch, die nach der Pharm. parisiensis vom Jahr 1748 auf die Art bereitet wurde, daß man 4 Theile Schwefelblüthen schmolz, nach und nach 9 Theile Quecksilber zusetzte, dann 4 Theile Salmiak zumischte, die erkaltete Masse pulverte, in einem Kolben bei nach und nach verstärktem Feuer der Sublimation unterwarf, die oberen weißen Blumen entfernte, den unteren schweren Theil des Sublimates noch dreimal sublimirte, von dem erhaltenen Sublimat den oberen leichten und gelben Theil entfernte und endlich den unteren, schweren und schwärzlichen, zuweilen violetten Theil zu einem feinem Pulver zerrieb, über welches noch Weingeist abgebrannt wurde. Dieses Präparat ist wahrscheinlich nicht wesentlich vom Zinnober verschieden, welcher auch mitunter dunkelviolet erhalten wird, wenn das schwarze Schwefelquecksilber sehr langsam sublimirt oder fertiger Quecksilbermoor eine Zeitlang fast bis zum Sublimiren erhitzt wird. Dieses Mittel wird neuerdings bei uns gegen härtnäckige Hautkrankheiten, Flechten u. s. w. benutzt.