der Lösung nachgewiesen wird. Schwefelammonium bildet schwarzes Schwefelquecksilber, während Jodammonium in Lösung geht, welches durch Chlorwasser oder salpetrigsaures Kali und NO^5 auf Jod geprüft werden kann.

VI. Sulfurete und Sulfide.

Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen und Nichtmetallen fasst man unter diesen Namen zusammen, wenn der Schwefel der electronegative Bestandtheil der Verbindung ist. Diese Schwefelverbindungen sind entweder electropositiv oder electronegativ und verbinden sich unter einander zu den Schwefelsalzen. Den electropositiven Bestandtheil dieser Verbindungen nennt man Sulfobase, den electronegativen Sulfosäure; oft bezeichnet man die ersteren auch mit dem Namen Sulfurete, die letzteren mit dem Namen Sulfide. Die verschiedenen Verbindungsstufen des Schwefels mit einem und demselben Metalle drückt man am besten durch die Beiworte: einfach, doppelt oder zweifach, dreifach geschwefelt u. s. w. aus. Wenige derselben sind im Wasser löslich, die meisten unlöslich, viele feuerbeständig, einige ohne Zersetzung flüchtig. Die meisten werden durch Säuren zersetzt und entwickeln damit Schwefelwasserstoffgas.

a) Sulfurete. Sulfobasen.

Ammoniumsulfuret oder Einfach-Schwefelammonium.

Ammonium sulfuratum. Ammoniaque hydrosulfuré.
Hydrosulphuret of Ammonia.

Syn.: Sulfuretum ammonicum. Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Hydrosulfuretum Ammoniae. Hydrothionsaures Ammoniak.

Formel. $H^4NS = H^3N,HS$. Aequivalent = 34.

Darstellung. Man bringt 4 Volumen Ammoniakgas mit 2 Volumen Schwefelwasserstoffgas zusammen oder erhitzt ein trockenes Gemenge von Calciumsulfuret mit Ammoniumchlorid. Im flüssigen Zustande, als Liquor Ammoniaci hydrothionici, erhält man

es, wenn eine beliebige Menge Ammoniakflüssigkeit in zwei gleiche Theile getheilt und in die eine Hälfte so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, als es davon aufnimmt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten, mischt man die zweite Hälfte der Ammoniakflüssigkeit hinzu.

Erklärung. $CaS + H^4NCl = CaCl + H^4NS$.

Wenn Ammoniakflüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird, so bildet sich Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, aus welchem durch Hinzumischen einer gleichen Quantität Ammoniakflüssigkeit einfach Schwefelammonium entsteht.

Eigenschaften. Das feste Schwefelammonium bildet farblose, im Wasser und Weingeist lösliche, an der Luft gelb werdende Krystalle. Das flüssige hydrothionsaure Ammoniak stellt eine farblose, unangenehm nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende Flüssigkeit dar, aus welcher Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln, ohne Schwefel zu fällen. Die Flüssigkeit wird von der Auflösung der schwefelsauren Magnesia getrübt. An der Luft zersetzt sie sich leicht und wird gelb, indem sie Sauerstoff anzieht und mehrfach Schwefelammonium bildet, gemengt mit freiem Ammoniak; zuletzt wird sie durch Bildung von H^4NO,S^2O^2 wieder farblos.

Anwendung. Das einfache Ammoniumsulfuret findet keine medizinische Anwendung und ist nur aufgeführt zur Verständigung über die Natur der folgenden Verbindungen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.

Syn.: Doppelt hydrothionsaures Ammoniak. Liquor Ammonii hydrosulfurati. Ammoniumsulfhydrat.

Formel. H^4NS,HS. Aequivalent = 51.

Darstellung. Wenn gleiche Volumen trocknes Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas zusammentreten, erhält man es im trockenen Zustande; im flüssigen Zustande, wenn Ammoniakflüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird.

Eigenschaften. Diese Verbindung gehört eigentlich zu der später aufzuführenden Klasse der Schwefelsalze und ist zu betrachten als die Verbindung einer Sulfobase (Ammoniumsulfuret)

mit einer Sulfosäure (Schwefelwasserstoffsäure). Sie steht hier der nähen Beziehung zum Folgenden wegen. Die Flüssigkeit ist farblos, riecht unangenehm, nicht so stark nach Ammoniak wie die vorige, entwickelt mit Säuren viel Schwefelwasserstoffgas, ohne Schwefel fallen zu lassen und ist fähig, noch mehr Schwefel unter Abscheidung von Schwefelwasserstoffgas aufzulösen. An der Luft färbt sie sich gelb, wie die vorige, durch Anziehung des Sauerstoffs der Luft und Bildung von mehrfach Schwefelammonium. Zuletzt scheidet sie S aus und enthält H^4NO,S^2O^2 aufgelöst; sie taugt dann nicht mehr als Reagens.

Prüfung. Die Flüssigkeit muss farblos sein mit HCl angesäuert HS entwickeln und darf durch die Lösung der schwefelsauren Magnesia nicht getrübt werden.

Anwendung. Als Arzneimittel ist die Verbindung weniger wichtig; sehr wichtig aber als Reagens auf Metalle, indem sie die Lösung vieler Metalle präcipitirt und Veranlassung gibt, dieselbe in vier Gruppen zu ordnen:

1) in solche, die von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium nicht gefällt werden: Alkalimetalle und Erdalkalimetalle;

2) solche, die als Oxyde gefällt werden, z. B. Aluminium und Chrom;

3) solche, die als Schwefelmetalle gefällt werden und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich sind, z. B. Mangan, Eisen, Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber;

4) solche, die als Schwefelmetalle gefällt werden und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.

Mehrfach-Schwefelammonium.

Man kennt Zweifach-Schwefelammonium = H^4NS^2, Vierfach-Schwefelammonium = H^4NS^4, Fünffach- und Siebenfach-Schwefelammonium = H^4NS^5 und H^4NS^7, welche gelbe bis rothe Krystalle bilden und in Wasser zu ebenso gefärbten Flüssigkeiten sich lösen. Die folgende Flüssigkeit ist ein Gemenge solcher Ammoniumpolysulfurete.

Beguins flüchtiger Schwefelgeist.

Spiritus sulphuris volatilis Beguini.

Syn.: Boyle's rauchende Flüssigkeit. Liquor fumans Boylii. Flüchtige Schwefelleber. Hepar sulfuris volatilis.

Darstellung. Wie das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, mit dem Unterschiede, dass man in das mit HS-gas gesättigte Aetzammoniak gewaschene Schwefelblumen gibt und dieselben erneuert, sobald sie sich aufgelöst haben. Die klare Flüssigkeit giesst man von dem ungelösten Schwefel ab.

Nach der ursprünglichen Vorschrift Beguins wird ein Gemisch aus 3 Theilen Kalkhydrat, 2 Theilen Salmiak und 1 Theil Schwefelblumen aus einer Retorte destillirt. Die tubulirte Vorlage wird hierbei fest anlutirt und mit einem Gasleitungsrohre versehen, um den sich entwickelnden Gasen einen Ausweg zu verschaffen. Zugleich muss aber für gute Abkühlung der Vorlage gesorgt werden, während die Feuerung bis zum Glühen des Retortenbodens gesteigert wird. Nach späteren Vorschriften schlägt man in der Retorte 3 Gewichtstheile Wasser vor.

Erklärung. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium ist fähig, noch mehr Schwefel aufzulösen, daher die Ammoniakflüssigkeit in diesem Falle gleich damit gemischt wird. Bei der Destillation wirkt der Kalk zerlegend auf den Salmiak, wie bei der Aetzammoniakbereitung angegeben wurde; später verbindet sich der Schwefel mit den Bestandtheilen des Wassers und bildet Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure, welche letztere sich mit einem Antheile Kalk zu Gyps vereinigt. Der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem Ammoniakgase zu Ammoniumsulfuret, welches sich in dem übergegangenen Wasser auflöst; zuletzt folgen stark schwefelhaltige Ammoniumsulfurete, die sich ebenfalls mit dem Uebergegangenen vermischen. Der Rückstand in der Retorte enthält Chlorcalcium, Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk.

Eigenschaften. Die Flüssigkeit besteht dem Wesentlichen nach aus Ammoniumpolysulfureten. Sie besitzt eine dunkel-orangegelbe Farbe, dickliche Consistenz und riecht unangenehm nach Schwefelwasserstoffammoniak. Die nach der Beguin'schen

Vorschrift durch Destillation erhaltene Flüssigkeit raucht an der Luft durch einen Gehalt an freiem Ammoniak und ist fähig, noch mehr Schwefel aufzulösen, wodurch sie diese rauchende Eigenschaft verliert. Mit Säuren zersetzt, entwickelt sie Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Prüfung. Sie muss die angegebenen Eigenschaften besitzen. Der Einfluss des Sauerstoffes der Luft zersetzt das Präparat, daher es in wohl verschlossenen völlig damit gefüllten Gefässen aufbewahrt werden muss.

Anwendung. Zum äusserlicheu Gebrauche. Mit 3 Theilen Alkohol vermischt, stellt sie die Tinctura sulfuris volat. oder den Liquor antipodagricus Hoffmanni dar.

Kaliumsulfuret oder Schwefelkalium.

Kalium sulfuratum. Sulfure de Potassium. Sulfuret of Potass.

Syn.: Einfach-Schwefelkalium. Sulfuretum kalicum.

Formel. KS. Aequivalent = 55,1.

Darstellung. 4 Theile schwefelsaures Kali mit 1 Theil feingepulverter Kohle innig gemischt, bringt man in einem wohlverschlossenen Schmelztiegel zur Weissglühhitze. Auf nassem Wege ist es darzustellen, indem man aus einer Lösung von Baryumsulfuret mit einer Lösung von kohlensaurem Kali den Baryt genau ausfällt.

Erklärung. $KO,SO^3 + 3C = KS + CO^2 + C^2O^2$.

Bei'm Glühen des Gemenges bleibt das Kaliumsulfuret zurück, während Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweichen. Auf nassem Wege geschieht die Zersetzung folgendermassen:

$$BaS + KO,CO^2 = KS + BaO,CO^2.$$

Eigenschaften. Das KS stellt eine braunrothe oder durch etwas feinzertheilte Kohle schwärzlich gefärbte Masse dar, welche sich im Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Die Auflösung reagirt alkalisch, kann noch mehr Schwefel lösen, zieht den Sauerstoff der Luft an und oxydirt sich zu unterschwefligsaurem Kali. Mit Säuren zersetzt, entwickelt die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, ohne Abscheidung von Schwefel. Ausser dem Ein-

fach-Schwefelkalium kennt man noch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat = KS,HS, Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium (KS^2, KS^3, KS^4, und KS^5), gelbbraune, schmelzbare, alkalischreagirende, im Wasser leicht lösliche Massen, als Bestandtheile der Schwefellebern.

Kalischwefelleber.

Hepar sulphuris kalinum. Foie de Soufre. Liver of Sulfur.

Syn.: Schwefelkali. Kali sulphuratum. Potasse sulfurée. Kalium sulfuratum.

Darstellung. Im Allgemeinen durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel; da die Verhältnisse dieser beiden Ingredienzien aber in den verschiedenen Landespharmacopöen wechseln, so sind die Schwefellebern derselben auch verschieden. Als die hauptsächlichsten Modificationen sind folgende anzuführen:

1) Nach der preuss. Pharmacopöe ed. VI. werden 1 Th. Schwefelblumen und 2 Th. reines kohlensaures Kali in einem bedeckten Tiegel unter öfterem Umrührem so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig wie Oel fliesst, diese wird dann auf einen kalten Stein ausgegossen, noch warm in Stücke zerschlagen und in wohlverschlossenen, trockenen Gefässen aufbewahrt.

Dasselbe Verhältniss wird von Pharm. bor. ed. VII. angewandt zur Bereitung der Schwefelleber zu Bädern, Kalium sulphuratum pro balneo, mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle rohe Pottasche und roher Schwefel genommen werden dürfen. Die Darstellung derselben in grösseren Mengen kann im gusseisernen Schmelzgefässe vorgenommen werden.

2) Die badische, die hannövrische und die hamburger Pharmacopöe lassen 4 Theile Schwefel und 7 Theile kohlensaures Kali nehmen.

Auf nassem Wege stellt man die Auflösung der Schwefelleber dar, indem man in Aetzkaliflüssigkeit durch Kochen so viel Schwefel auflöst, als sich darin aufzulösen vermag.

Erklärung. Wenn man auf 1 Th. Schwefel 1½ Th. kohlensaures Kali verwendet, so entspricht solches dem Verhältnisse von

8 Aeq. Schwefel zu 3 Aeq. kohlensaurem Kali. Werden diese mit einander geschmolzen, so entstehen Dreifach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, während Kohlensäure entweicht.

$$8S + 3(KO,CO^2) = 2(KS^3) + KO,S^2O^2 + 3CO^2.$$

Die nach diesem Verhältnisse dargestellte Schwefelleber hätte demnach die Formel $2KS^3 + KO,S^2O^2$.

Die nach der preussischen Pharmacopöe aus 1 Gewichtstheil Schwefel und 2 Gewichtstheilen kohlensauren Kalis bereitete Schwefelleber entsteht nach der Gleichung:

$$6S + 3(KO,CO^2) = 2(KS^2) + KO,S^2O^2 + 3CO^2.$$

Werden zur Bereitung der Schwefelleber gleiche Gewichtstheile Schwefel und kohlensaures Kali verbraucht, so wirken auf 12 Aequivalente Schwefel 3 Aequivalente kohlensaures Kali ein und es bilden sich Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, während freie Kohlensäure entweicht.

$$12S + 3(KO,CO^2) = 2(KS^5) + KO,S^2O^2 + 3CO^2.$$

Die Formel derselben wäre demnach $2(KS^5) + KO,S^2O^2$.

Wird die Schmelzhitze zu hoch gesteigert, so zersetzt sich das unterschwefligsaure Kali in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium: $4(KO,S^2O^2) = KS^5 + 3(KO,SO^3)$. Die Darstellung der Schwefelleber auf nassem Wege erklärt sich auf dieselbe Weise, wie die bei angewandten gleichen Gewichtstheilen Schwefel und kohlensaurem Kali, mit dem Unterschiede, dass hier keine Kohlensäure entweichen kann da Aetzkali (KO,HO) zur Lösung des S diznt.

Eigenschaften. Die Schwefelleber im frisch bereiteten Zustande ist leberbraun, fest, leicht im Wasser und bis auf das unterschwefligsaure Salz auch im Weingeist löslich. Sie zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an und riecht aus diesem Grunde schwach nach Schwefelwasserstoff; im vollkommen trockenen Zustande ist sie geruchlos. Sie schmeckt unangenehm, scharf alkalisch und schweflig. Durch die Einwirkung der Luft zersetzt sie sich allmälig, wird grünlich, indem sich aus dem Schwefelkalium durch Sauerstoffabsorption Schwefel ausscheidet und sich unterschwefligsaures Kali bildet. Die Auflösung ist dunkelbraun und dieser Zersetzung noch mehr unterworfen. Bei'm Vermischen der Auflösung mit Salz- oder Schwefelsäure entweicht Schwefelwasserstoffgas, und mehr oder weniger Schwefel scheidet sich aus, je

nachdem das Schwefelkalium fünffach oder dreifach oder zweifach geschwefeltes war.

Prüfung. Eine gute Schwefelleber muss sich leicht und vollkommen im Wasser lösen; die mit rohem Schwefel und gewöhnlicher Pottasche bereitete wird natürlich stets die Verunreinigungen beider Körper mit sich führen. Bleibt bei ihrer Lösung viel Schwefel zurück, so war die Masse nicht hinreichend geschmolzen. Eine Entwickelung von schwefligsaurem Gas bei'm Vermischen einer Schwefelleberlösung mit Säuren zeigt, dass sie durch Oxydation verdorben ist und das Schwefelkalium sich in unterschwefligsaures Salz verwandelt hat.

Anwendung. Man gebraucht die Schwefelleber innerlich und äusserlich. Zum innerlichen Gebrauche kann nur die mit reinem kohlensauren Kali und reinem Schwefel bereitete angewandt werden. Bei der Verordnung derselben müssen alle Säuren und durch Schwefelammonium fällbare Metallsalze vermieden werden, da Schwefelkalium gegen letztere ähnlich wirkt, wie Schwefelammonium; nur das Schwefelquecksilber löst sich in Schwefelkalium auf, nicht in H^4NS.

Man erkennt die Schwefelleber leicht an ihrem Verhalten zu verdünnten Säuren, welche daraus Schwefel abscheiden und Schwefelwasserstoffgas entwickeln; in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wird sowohl Weinsäure als Platinchlorid den Kaligehalt anzeigen.

Natriumsulfuret oder Schwefelnatrium.

Natrium sulfuratum. Sulfure de Sodium. Sulfuret of Soda.

Syn.: Einfach-Schwefelnatrium. Sulfuretum natricum.

Formel. NaS. Aequivalent = 39.

Darstellung. Das Einfach-Schwefelnatrium wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie das Schwefelkalium, indem 7 Th. wasserleeres schwefelsaures Natron mit 1 Th. feingepulverter Kohle gemischt und bei Abschluss der Luft geglüht werden.

Eigenschaften. Denen des Schwefelkaliums im Allgemeinen ähnlich. Fleischrothe Masse, im Wasser farblos löslich. An der Luft geglüht, in schwefelsaures Natron übergehend. Wird in der mit Säure zersetzten Lösung durch Weinsäure nicht gefällt.

Dasselbe gilt von den höheren Schwefelungsstufen des Natriums, welche denen des Kaliums sehr ähnlich sind.

Anwendung. Die Natron-Schwefellebern sind nicht officinell. Das Einfach-Schwefelnatrium bildet mit Schwefelantimon ein Schwefelsalz, welches zur Darstellung des Goldschwefels dient. (Vergl. Schwefelantimon-Schwefelnatrium.)

Baryumsulfuret oder Schwefelbaryum.

Baryum sulfuratum. Sulfure de Baryum. Sulfuret of Baryum.

Sulfuretum baryticum. Baryta sulfurata. Barytschwefelleber.

Formel. BaS. Aequivalent = 84,5.

Entdecker. Scheele, 1775.

Darstellung. Man bereitet sich aus natürlichem schwefelsauren Baryt durch Glühen, Ablöschen im Wasser, Pulvern und Schlemmen ein höchst feines Pulver, trocknet es und mischt 8 Th. desselben mit 2 Theile höchst feinem Kohlenpulver und 1 Theil Roggenmehl, dann mit so viel Wasser, dass das Ganze eine steife bildsame Masse darstellt, aus welcher Kugeln von der Grösse einer starken Wallnuss geformt werden. Nachdem dieselben getrocknet worden, richtet man einen Windofen zu, der gut zieht, gibt einige brennende Kohlen hinein, bedeckt sie mit einer starken Lage todter Holzkohlen und legt auf diese die Schwerspathkugeln mit Kohlenlagen abwechselnd, so viel der Ofen fasst. Sobald das langsam anglimmende Feuer sich zur vollen Gluth gesteigert, schliesst man die Schieber des Ofens und bedeckt das Ganze mit Asche und Ziegelsteinen, damit es langsam erkalte. Die nach dem Erkalten herausgenommenen Kugeln stellen rohes Baryumsulfuret dar. Durch Auskochen desselben mit destillirtem Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen in verstopften Flaschen erhält man reines Baryumsulfuret krystallisirt; oder noch schöner in grossen Krystallen, wenn man die gewonnene Lösung mit einer Schicht Alkohol bedeckt und ruhig stehen lässt. Auch durch Glühen eines Gemenges aus 8 Th. gepulvertem BaO,SO^3, 2 Th. Holzkohlenpulver und 1 Th. Leinöl im hessischen Tiegel lässt sich Schwefelbaryum bereiten.

Erklärung. Wenn schwefelsaurer Baryt mit Kohle geglüht wird, so verbindet sich der Sauerstoff der Säure und der Basis

mit dem Kohlenstoff und entweicht als Kohlenoxydgas; die Kohle muss aber sehr fein vertheilt und innig mit dem Schwerspathe vermischt sein, daher man denselben mit Mehlbrei oder Leinöl mengt, aus welchen durch Glühen dann feinzertheilter Kohlenstoff entsteht, der kräftig reducirend einwirkt.

$$BaO,SO^3 + 4C = BaS + 4CO.$$

Eigenschaften. Das rohe Schwefelbaryum ist weiss oder gelblich, meist hie und da etwas grau von nicht vollkommen verbrannter Kohle und enthält gewöhnlich noch ziemlich viel beigemischten unzersetzten schwefelsauren Baryt; zur Darstellung der Barytsalze ist es jedoch rein genug. Durch Auskochen mit Wasser und Krystallisirenlassen erhält man die reine Verbindung, welche aber Krystallwasser enthält. Die Krystalle sind weiss, bilden 6seitige Tafeln oder abgestutzte flache 6seitige Doppelpyramiden und werden an der Luft schnell gelb. Nach H. Rose sind sie $= BaS + 6HO$, gewöhnlich mit wechselnden Mengen von Aetzbarythydrat $= BaO,10HO$ gemengt.

Durch diese Bildung von Barythydrat verwandelt sich 1 Theil des Einfach-Schwefelbaryums in BaS,HS und durch Oxydation des Wasserstoffes zu Wasser in BaS^2; daher die gelbe Farbe der Lösung.

Prüfung. Mit Schwefelsäure zersetzt und nach der völligen Zersetzung filtrirt, darf die Flüssigkeit abgedampft keinen feuerbebeständigen Rückstand geben.

Anwendung. Zur Darstellung des Chlorbaryums, salpetersauren und kohlensauren Baryts. Das frisch bereitete und im Sonnenschein erkaltete, dann in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrte, im Dunkeln phosphorescirende Schwefelbaryum ist schon lange als Bononischer Leuchtstein bekannt.

Man erkennt das Schwefelbaryum an seinem Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure, welche, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, schwefelsauren Baryt aus der Lösung fällt.

Calciumsulfuret oder Schwefelcalcium.

Calcium sulfuratum. Sulfure de Calcium. Sulfuret of Calcium.

Syn.: Sulphuretum calcicum. Schwefelkalk. Calcaria sulfurata. Kalkschwefelleber. Hepar sulfuris calcareum.

Formel. CaS. Aequivalent = 36.

Entdecker. Canton, 1768.

Darstellung. Man stellt das Schwefelcalcium aus schwefelsaurem Kalk und feingepulverter Kohle dar, entweder gleich dem Schwefelbaryum, indem man 4 Theile feines Gypspulver mit 1 Theil Kohlenpulver, ½ Theil Roggenmehl und Wasser zum Teige anstösst, Kugeln daraus formt und diese glüht, oder indem man 4 Theile Gyps mit 1 Theil feingepulverter Kohle mischt, das Pulver fest in einen hessischen Tiegel stampft, den Tiegel mit einem Ziegelstücke bedeckt, mit Lehm verstreicht und in einem gut ziehen den Windofen einer mehrstündigen, bis zum Hellrothglühen gesteigerten Hitze aussetzt.

Erklärung. Der schwefelsaure Kalk erfordert zur Zersetzung, die nach der Gleichung

$$(CaO,SO^3 + 2HO) + 4C = CaS + 4CO + 2HO$$

vor sich geht, mehr Kohle als der schwefelsaure Baryt (nämlich auf 86 Th. Gyps 24 Th. Kohle, während diese Kohlenmenge ausreicht, um 116½ Th. Schwerspath zu zersetzen). Bei der zweiten Methode muss sehr starkes und anhaltendes Feuer gegeben werden, wenn eine vollständige Zersetzung erzielt werden soll, daher die erste Methode den Vorzug verdient.

Eigenschaften, Im reinsten Zustande ein weisses, gewöhnlich aber ein grauliches oder gelblich-weisses Pulver, ohne Geruch und von ätzendem schwefligen Geschmack. Im Wasser löst es sich schwierig auf; 1 Theil Schwefelcalcium erfordert 500 Theile Wasser zur Lösung. In Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas leicht auf. Der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich nach und nach wie die Schwefelleber und riecht im feuchten Zustande nach Schwefelwassertoffgas. Nachdem es dem Sonnenlichte ausgesetzt worden, leuchtet es im Dunkeln (Cantons Phosphor).

Prüfung. In Salzsäure muss sich das Schwefelcalcium leicht und vollkommen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas lösen. Bleibt ein schwarzer Rückstand, so rührt derselbe von unzersetzter Kohle her; ist derselbe weiss, und löst er sich nach und nach im Wasser auf, so war es unzersetzter schwefelsaurer Kalk; lässt der Rückstand sich im eisernen Löffel leicht verflüchtigen, so war er Schwefel. Die beiden ersten Rückstände zeigen sich gewöhnlich, nur sollen sie nicht zu reichlich auftreten.

In diesem Falle ist das Präparat entweder nicht hinreichend geglüht, oder nach der in manchen Dispensatorien angegebenen Methode durch Glühen von 3 Theilen gebranntem Marmor und 1 Theil Schwefelblumen gewonnen. Ein solches Präparat besteht aus 3 Aeq. Schwefelcalcium und 1 Aeq. Gyps ($= 3CaS + CaO,SO^3$). Durch Lufteinfluss gänzlich zersetztes Schwefelcalcium enthält CaO,S^2O^2 und entwickelt auf Säurezusatz schweflige Säure.

Anwendung. Das Schwefelcalcium wird für sich als Arzneimittel benutzt; entweder in Abkochungen oder unter Säurezusatz zu Bädern. Es bildet mit Schwefelantimon das officinelle Schwefelsalz Schwefelantimon-Schwefelcalcium.

Man erkennt das Schwefelcalcium bei der Behandlung mit Salzsäure an der Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Die salzsaure Lösung gibt mit der Lösung des schwefelsauren Kalkes keinen Niederschlag, wird aber durch oxalsaures Kali weiss gefällt.

Eisensulfuret oder Schwefeleisen.

Ferrum sulfuratum. Sulfure de Fer. Subfuret of Iron.

Syn.: Einfach-Schwefeleisen. Sulfuretum ferrosum. Eisensulfür.

Formel. FeS. Aequivalent = 44.

Vorkommen. Das Einfach-Schwefeleisen findet sich in der Natur da, wo faulende schwefelhaltige organische Substanzen mit Eisenverbindungen zusammentreffen, im Schlamm der Schwefelwässer, der Gossen etc. Häufiger findet man andere Verbindungen des Schwefels mit Eisen, z. B. Anderthalb-Schwefeleisen, Magnetkies, Doppelt-Schwefeleisen, Schwefelkies.

Darstellung. Das Einfach-Schwefeleisen bildet sich leicht auf verschiedene Weise, wenn Schwefel und Eisen in Berührung kommen. 1 Aeq. Eisenfeilspähne = 28 Theile, mit 1 Aeq. Schwefelblumen = 16 Theilen und etwas Wasser gemischt, verbinden sich mit einander unter beträchtlicher Erhitzung.

Der Niederschlag, welchen auflösliche Sulfurete, z. B. Ammoniumsulfuret, in Eisenoxydulsalzen hervorbringen, ist ebenfalls reines Eisensulfuret, welches sich aber bald an der Luft zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt.

Am reinsten stellt man die Verbindung dar, indem man Eisenblech in einem bedeckten Gefässe anhaltend mit Schwefel erhitzt, ohne die Erhitzung so weit zu treiben, dass die Verbindung schmilzt. Nach dem Erkalten ist das Eisenblech mit einer metallisch glänzenden Rinde von Eisensulfuret bedeckt, welche leicht abspringt. Oder man mengt 28 Th. rostfreie Eisenfeile mit 17 Th. Schwefelblumen, bringt das Gemenge in einen zu $^2/_3$ damit anzufüllenden hessischen Schmelztiegel, erhitzt zwischen glühenden Kohlen, bis die Vereinigung beider Gemengtheile unter plötzlichem Erglühen vollständig vor sich gegangen ist, entfernt den Tiegel alsbald aus dem Feuer, lässt ihn bedeckt erkalten und zerschlägt die schwarzgraue, glanzlose poröse Masse in erbsengrosse Stücke. Man vermeidet längeres heftiges Glühen, weil dadurch gelbes unlösliches Schwefeleisen entsteht.

Eigenschaften. Das einfach Schwefeleisen auf die beiden ersten Weisen dargestellt, stellt ein schwarzes Pulver dar. Das auf trockenem Wege bereitete ist grau, in's Schwärzliche neigend, meist roth und blau angelaufen. Im Wasser ist es unlöslich, in verdünnten Säuren löslich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. In starker Glühhitze schmilzt es, ohne sich zu zersetzen.

Prüfung. Gutes Schwefeleisen muss sich leicht in verdünnten Säuren lösen. Wenn es mit noch unverbundenem metallischen Eisen verunreinigt ist, entwickelt es hierbei Wasserstoffgas, welches daran erkannt wird, dass das Gas bei'm Hineinleiten in Aetzkalilauge nicht vollständig absorbirt wird.

Anwendung. Man benutzt das Schwefeleisen zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases.

Das Eisensulfuret gibt sich durch sein Verhalten gegen Säuren zu erkennen, welche Schwefelwasserstoffgas aus demselben entwickeln; die Lösung enthält Eisenoxydulsalz, dessen Verhalten zu Reagentien bei'm Eisenoxydul angegeben worden ist.

Die Rückstände von der Anwendung des FeS zur HS-entwickelung mittelst verdünnter SO^3 dienen passend zur Bereitung eines reinen Eisenvitriols.

b) Sulfide. Sulfosäuren.

Carbonsulfid oder Schwefelkohlenstoff.

Carboneum sulfuratum. Sulfide de Carbon. Bisulfuret of Carbon.

Syn.: Schwefelalkohol. Alkohol Sulfuris.

Formel. CS^2. Aeq. = 38, auch verdoppelt als C^2S^4 = 76.
Entdecker. Lampadius, im Jahre 1796.

Darstellung. Wenn man Schwefel und Kohle zusammen erhitzt, verbinden sie sich nicht mit einander, da die Temperatur, bei welcher sich der Schwefel verflüchtigt, niedriger ist als diejenigen, welche zur Verbindung beider nothwendig ist. Schwefelkohlenstoff erzeugt sich aber, wenn Schwefeldämpfe über rothglühende Kohlen streichen; man benutzt daher zur Darstellung folgenden einfachen Apparat. Eine gusseiserne Röhre von mehren Fuss Länge und 2—3 Zoll Weite, wird an einem Ende mit einem Stöpsel von Thon verschlossen und am andern mit einem langen Glasrohre verbunden. In die Röhre gibt man Stücke Holzkohle, legt die Röhre, nach dem Glasrohre hin, etwas geneigt in einen Ofen und bringt den Theil, wo die Kohlen liegen zum Glühen. Wenn dieses eingetreten ist, werden in die obere Oeffnung der Röhre in kleinen Zeiträumen Schwefelstückchen gelegt und die Oeffnung wird jedesmal rasch wieder verschlossen. Der Schwefel schmilzt, fliesst zu den Kohlen, verflüchtigt sich dort und sein Dampf streicht über die glühenden Kohlen. Dabei verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Schwefel zu Schwefelkohlenstoff, der durch die Glasröhre in eine Vorlage geleitet wird, in welcher etwas Wasser befindlich und welche mit einem zweiten Rohre versehen ist, um die zugleich entstehenden Gasarten fortzuleiten. Das Glasrohr muss durch Umgebung mit Eis und Schnee oder durch daraufliessendes Wasser stets kalt gehalten werden, damit der Schwefelkohlenstoff sich hier verdichte. Das Nachschieben der Schwefelstückchen wird von Zeit zu Zeit wiederholt, so lange noch hinreichend unzersetzte Kohlen vorhanden sind. Der unter dem Wasser der Vorlage angesammelte Schwefelkohlenstoff wird bei gelindem Feuer rectificirt und in wohl verschlossenen Gefässen unter Wasser aufbewahrt.

Erklärung. Wenn Schwefeldämpfe mit glühenden Kohlen in Berührung kommen, so bildet sich Schwefelkohlenstoff und zugleich auch Schwefelwasserstoff, da die Pflanzenkohlen auch Wasserstoff gebunden enthalten. Dieser Schwefelwasserstoff entweicht durch das zweite gebogene Rohr der Vorlage. Sollte der Schwefelwasserstoff noch dem Schwefelalkohol theilweise anhängen, so schüttelt man denselben mit trockenem Bleiweiss so lange, als dasselbe noch gebräunt wird, lässt absetzen und rectificirt die Flüssigkeit in gelinder Wärme.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit, welche das Licht sehr stark bricht. Ihr spec. Gewicht ist = 1,272. Der Schwefelkohlenstoff riecht eigenthümlich unangenehm, schmeckt unangenehm gewürzhaft stechend und ist höchst flüchtig, indem er schon bei 46°,6 C. siedet. Bei'm Verflüchtigen erzeugt er eine bedeutende Temperatur-Erniedrigung, die bis zu — 60° C. sinken kann. Gefriert noch nicht bei — 52° C. Er ist höchst brennbar, verbrennt mit blauer Flamme, ist unlöslich im Wasser, leicht löslich im Weingeist und Aether. Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Mit den Sulfobasen, den Alkalisulfureten, verbindet das Carbonsulfid sich zu Salzen, den Sulfocarbonaten. Mit HS bildet es die Hydrothiocarbonsäure = HS,CS^2 oder die Rothsäure.

Prüfung. Der Schwefelkohlenstoff muss die angegebenen Eigenschaften haben und namentlich frei von Schwefelwasserstoff und gelöstem Schwefel sein, welcher letztere ihn gelb färbt. Man ermittelt die Gegenwart desselben durch trockenes Bleiweiss, welches vom Schwefelkohlenstoffe nicht braun gefärbt werden darf. Die kleinste Menge von Jod färbt den C^2S^4 violett.

Anwendung. Der Schwefelkohlenstoff dient als Einreibungsmittel. Im Grossen zum Ausziehen des Fettes aus den Knochen und fetter Oele aus Oelsamen.

Eine Abbildung und Beschreibung von E. Deis's Apparat zur Bereitung des C^2S^4 im Grossen siehe in J. R. Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie, f. 1861, S. 162, wo auch auf S. 486 der Apparat von Deiss zur Ausziehung der Fette und Oele durch C^2S^4 abgebildet ist; Lunge's Oelextractor Abbildung und Beschreibung ebend. f. 1863, S. 558.

Arsenbisulfid oder Zweifach-Schwefelarsen.

Arsenium bisulfuratum.

Syn.: Rothes Schwefelarsen. Sulfidum hyparseniosum. Arsenic rouge. Realgar. Rubinschwefel. Sandarach.

Formel. AsS^2. Aequivalent = 107.

Geschichtliches. Das rothe Schwefelarsen war schon in den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur krystallisirt in Siebenbürgen.

Darstellung. Wenn Schwefel mit überschüssiger arseniger Säure zusammengeschmolzen wird, bildet sich Realgar.

Eigenschaften. Das natürliche rothe Schwefelarsen kommt in Formen des zwei- und eingliedrigen Systems, in schiefen rhombischen Säulen, krystallisirt vor, findet sich aber auch in derben Massen. Das künstlich dargestellte bildet feste Massen von rothbrauner Farbe und muschlichem Bruche. Es ist geruch- und geschmacklos, wirkt giftig, hat ein spec. Gew. = 3,544, ist unlöslich im Wasser, theilweise löslich in Salzsäure und vollkommen löslich im Königswasser. Erhitzt, schmilzt es leicht und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Von ätzenden Alkalien wird es mit Hinterlassung einer braunen noch niedrigeren Schwefelungsstufe des Arsens = As^6S gelöst.

Arsentrisulfid oder Dreifach-Schwefelarsen.

Arsenium trisulfuratum.

Syn.: Gelbes Schwefelarsen. Sulfidum arseniosum. Rauschgelb. Operment. Auripigmentum. Arsenic jaune. Orpiment.

Formel. AsS^3. Aequivalent = 123.

Geschichtliches. Auch das gelbe Schwefelarsen war schon in den frühesten Zeiten als Arsenicon bekannt.

Vorkommen. Das gelbe Schwefelarsen findet sich natürlich, seltener deutlich krystallisirt in Formen des zwei- und zweigliedrigen Systems, meist derb oder angeflogen.

Darstellung. Wenn man in eine wässrige Lösung der arsenigen Säure Schwefelwasserstoffgas leitet, so färbt sie sich gelb und lässt auf Zusatz von Salzsäure einen citronengelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen fallen. Im Grossen erhält man die Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel und rothem Schwefelarsen.

Eigenschaften. Das künstlich dargestellte Schwefelarsen stellt entweder ein schön citronengelbes Pulver oder eine feste ähnlich gefärbte Masse dar, von 3,48 spec. Gew. Im Uebrigen verhält es sich wie das rothe Schwefelarsen; ist aber leicht und vollständig in ätzenden Alkalien löslich, auch in Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Es ist giftig.

Prüfung. Beide Schwefelarsenarten müssen die angegebenen Eigenschaften haben und sich namentlich leicht und vollständig verflüchtigen lassen. An Wasser dürfen sie nichts Lösliches abgeben; dies ist gewöhnlich bei dem gelben Schwefelarsen der Fall, wenn es durch Schmelzung oder Sublimation gewonnen worden und meist einen Ueberschuss an arseniger Säure enthält. Es wirkt besonders in diesem Falle sehr giftig.

Anwendung. Man gebraucht die Schwefelarsen-Verbindungen nur äusserlich.

Man erkennt die Schwefelarsen-Verbindungen theils an dem angegebenen chemischen Verhalten, theils indem man sie mit der dreifachen Menge Salpeter verpufft, wodurch sich Arsensäure und Schwefelsäure aus den Bestandtheilen des Schwefelarsens erzeugen. Die SO^3 wird dann ermittelt durch Barytsalze, welche die Schwefelsäure weiss fällen und die AsO^5 durch Silbersolution, welche in der Auflösung des verpufften Rücktandes einen rothbraunen Niederschlag hervorbringt.

Antimontrisulfid oder Dreifach-Schwefelantimon.

Stibium sulfuratum. Sulfure d'Antimoine. Sulfuret of Antimony.

Syn.: Sulfidum hypo-stibiosum. Anderthalb-Schwefelantimon. Sesquisulfuretum Stibii. Schwefelspiesglanz. Antimonium sulfuratum. Rohes Antimon. Antimonium crudum.

Formel. SbS^3. Aequivalent = 170.

Geschichtliches. Das schwarze Schwefelantimon ist schon den alten Griechen bekannt gewesen.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Grauspiesglanzerz sehr verbreitet. Aus ihm wird das rothe amorphe Schwefelantimon künstlich bereitet.

Darstellung.

a) des schwarzen Schwefelpiesglanzes, Stibium sulfuratum nigrnmm. Es wird gewonnen durch Schmelzen des natürlich vorkommenden Grauspiesglanzerzes, um es von erdigen Beimischungen zu befreien. Dies geschieht gewöhnlich in Gefässen mit durchlöchertem Boden, welche so gestellt sind, dass sie von den Seiten erhitzt werden können und das schmelzende Erz durch die Oeffnungen im Boden abfliessen kann.

Zum pharmaceutischen Gebrauche pflegt man die Verbindung auch durch Zusammenschmelzen von 10 Th. reinem Antimonmetall mit 4 Th. Schwefelblumen zu bereiten, deren Gemisch man in einem glühenden hessischen Schmelztiegel zum vollen Flusse bringt und erkalten lässt. Man gibt die Masse such wohl in einen Schmelztiegel, bedeckt sie mit einer Lage verknistertem Kochsalz und setzt den Tiegel einem allmälig verstärkten Kohlenfeuer aus.

Erklärung. Die angegebenen Verhältnisse sind die genauen der Zusammensetzung des Präparats. Etwas mehr hinzugesetzter Schwefel verdampft bei'm Schmelzen; überschüssiges Antimonmetall findet sich nach dem Erkalten als der specifisch schwerere Theil am Boden des Tiegels und wird durch einen Hammerschlag vom Schwefelantimon getrennt.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende SbS^3 krystallisirt meist in langen geraden rhombischen Säulen mit den Flächen des Octaëders combinirt. Das künstlich geschmolzene bildet strahlig-krystallinische Massen von blaugrauer Farbe und metallischem Glanze. Es ist undurchsichtig, spröde, färbt ab und hat ein spec. Gewicht = 4,62 (natürliches), bis 4,752 (geschmolzen gewesenes). Das natürliche liefert ein schwarzes, das künstlich dargestellte ein ähnlich gefärbtes Pulver mit einem Stich in's Rothbraune. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Weingeist, an der Luft unveränderlich und bei schwacher Rothglühhitze schmelzbar; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich allmälig in offenen, nicht in bedeckten Gefässen. Von kochender Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung gänzlich gelöst. Durch Kochen mit Aetzkalilauge wird es theilweise aufgelöst und zersetzt.

Prüfung. Das durch Ausschmelzen des natürlichen Grauspiesglanzerzes gewonnene Schwefelantimon ist selten rein; man zieht das durch schönes, strahlig-krystallinisches Gefüge ausgezeichnete vor. Die gewöhnlichen Verunreinigungen sind die mit den Sufureten des Eisens, Bleis, Kupfers und Arsens. Wenn die beiden ersten in grösserer Menge vorhanden sind, so erscheint der durch Verpuffen von Schwefelantimon und Salpeter erhaltene Rückstand gelb. Reines Schwefelantimon muss sich in kochender Salzsäure vollkommen auflösen. Findet sich ein metallischer Rückstand, so kann derselbe Antimonmetall sein; ist er gelb, Schwefelarsen. Trübt sich die Salzsäure, der man am Ende des Kochens etwas Salpetersäure zutröpfelt, um eine vollkommene Lösung zu bewirken, bei'm Erkalten, so verräth dies einen Gehalt an Blei. Die salzsaure Lösung mit Schwefelammonium versetzt, muss einen orangerothen Niederschlag geben, der sich in einem Uebermass des Fällungsmittels wieder vollkommen auflöst; bleibt ein dunkler Rückstand, so ist dieser wahrscheinlich Schwefeleisen oder Schwefelblei oder Schwefelkupfer. Der Arsengehalt kann auch ermittelt werden durch den knoblauchartigen Geruch, wenn man Schwefelantimon mit Soda auf der Kohle vor'm Löthrohre behandelt: oder wenn man die durch Verpuffung mit Salpeter erhaltene Masse im Wasser auflöst, genau mit Salpetersäure sättigt, filtrirt und die neutrale Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Entsteht hierdurch ein rothbrauner Niederschlag, so zeigt derselbe den Arsengehalt bestimmt an. Besser ist es, das fein zerriebene Schwefelantimon mit salpetersaurem Natron nebst kohlensaurem Natron im Porzellantiegel zu schmelzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser auszulaugen, dem man etwas Weingeist zusetzt; das vorhandene Arsen geht als arsensaures Natron in Lösung und kann jetzt nach Verjagung der NO^5 durch SO^3 mittelst des Marsh'schen Apparat u. s. w. erkannt werden.

Anwendung. Das schwarze Schwefelspiesglanz wird im höchst fein präparirten Zustande, als Stibium sulfuratum nigrum laevigatum, innerlich angewandt. Es darf ein solches Pulver keine metallisch-glänzenden Theilchen mehr zeigen. Nach einigen Dispensatorien soll nur das durch Zusammenschmelzen gewonnene Präparat zum innerlichen Gebrauche verwandt werden. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon dient zur Darstellung des Antimons und vieler Antimonpräparate.

b) Darstellung des rothen Schwefelspiesglanzes. Stibium sulfuratum rubeum.

Syn.: Antimonsulfid auf nassem Wege. Oxydfreier Kermes.

Ein Theil feingepulvertes, arsenfreies Schwefelantimon, 4 Theile Aetzkalilauge von 1,25 spec. Gew. und 12 Theile Wasser werden gemischt eine halbe Stunde lang in einem blanken eisernen Gefässe gekocht, dann mit 50 Theilen Wasser verdünnt und filtrirt. Die klare Lösung schlägt man mit verdünnter Schwefelsäure nieder, giesst die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und kocht denselben mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure aus. Nach dem Auskochen wird er vollständig ausgewaschen und getrocknet.

Erklärung. Wenn Antimonsulfid und Kalilauge mit einander gekocht werden, so bildet sich Schwefelkalium und Antimonoxyd durch einen Austausch der Bestandtheile beider angewandten Stoffe, der sich aber nicht auf die ganze Menge des angewandten Schwefelantimons erstreckt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$4(SbS^3) + 3KO = SbO^3 + 3KS + 3SbS^3$$

Von den 3 Aequivalenten SbS^3 verbinden sich 2 Aeq. mit 1 Aeq. gebildeten Antimonoxydes zu einem grünlich-gelben Körper, der ungelöst bleibt und Spiesglanzsafran, Crocus Antimonii, genannt wird; er enthält ausserdem Antimonoxydkali. Das noch übrige Aequivalent Schwefelantimon geht mit dem gebildeten Schwefelkalium eine lösliche Verbindung ein $= 3KS + SbS^3$. Die Verhältnisse können hier nur annähernd angegeben werden, da sie durch verschiedene Umstände eine Veränderung erleiden.

Wird die Lösung $3KS + SbS^3$ mit Schwefelsäure zersetzt, so bildet sich aus der Verbindung KS durch Wasserzersetzung Kali, welches mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali sich vereinigt und Schwefelwasserstoff wird als Gas frei. Das schwefelsaure Kali ist nicht fähig, das SbS^3 in Lösung zu halten und lässt dasselbe als rothbraunen Niederschlag fallen, welcher, um etwas gebildetes Antimonoxydkali zu entfernen, mit überschüssiger Schwefelsäure gekocht und gut ausgewaschen wird.

Eigenschaften. Ein rothbraunes, lockeres, geschmack- und geruchloses Pulver. Es enthält Wasser, welches bei 125° C. entweicht. Im Wasser und Weingeist ist es unlöslich; in kochender Lösung von kohlensaurem Kali löst es sich auf und fällt bei'm Erkalten wieder nieder. In Salzsäure löst es sich bei Wär-

meunterstützung vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf.

Prüfung. Es darf kein Antimonoxyd enthalten, welches durch eine verdünnte Lösung von Weinsäure aus dem Präparate aufgenommen und in der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas erkannt wird. Auf übrige Verunreinigungen wird es wie Stib. sulf. nigr. geprüft.

Beide, das schwarze und rothe Schwefelantimon haben gleiche procentische Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch die mehr oder weniger feine Zertheilung; das künstlich dargestellte schwarze Schwefelantimon kann durch höchst feines Reiben ebenfalls in ein rothbraunes Pulver verwandelt werden. Das gefällte Schwefelantimon nennt man auch amorphes Antimonsulfid.

Der rothbraune Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffgas aus den Lösungen der Antimonoxydsalze gewonnen wird, ist von dem Obigen verschieden. Er ist ein Antimonsulfidhydrat, welches sein Wasser erst bei 300° C. fahren lässt und dann schwarz wird. Man erkennt das Schwefelantimon vor dem Löthrohre auf der Kohle, wodurch der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und die Kohle mit weissem Antimonoxyd beschlagen wird. Bei seiner Auflösung in kochender Salzsäure entwickelt das Schwefelantimon Schwefelwasserstoffgas und die Lösung verhält sich dann wie die des Antimonchlorürs.

Mineralkermes.

Kermes minerale. Kermès mineral.

Syn.: Sulfur stibiatum rubeum. Stibium sulfuratum cum Stibio oxydato. Rothbraunes Schwefelspiesglanz. Antimonium sulfuratum fuscum. Sulfure brun d'antimoine. Precipitated sulfur of antimony. Cartheuserpulver. Pulvis Carthusianorum.

Formel. $SbS^3 + xSbO^3$.

Geschichtliches. Glauber bereitete schon 1658 Mineralkermes; die deutliche Vorschrift zu demselben gab jedoch erst Lemery 1702.

Darstellung. Aelteste Methode nach Glauber, Simon und La Ligerie. Man kocht feingepulvertes graues Schwefelantimon längere Zeit mit wässerigem kohlensauren Kali

oder kohlensauren Natron, filtrirt kochend und lässt zur Abscheidung des Kermes langsam erkalten. Die von dem niedergefallenen Kermes abfiltrirte, noch alkalisch reagirende Flüssigkeit wird mit dem ungelöst gebliebenen Rückstande gekocht und heiss filtrirt; sie setzt wieder Kermes ab. So noch einige Male. La Ligerie nahm auf 1 Th. SbS^3 4 Th. KO,CO^2 und 16 Th. Wasser.

Die badische Pharmacopöe (1841) hat 1 Pfund rohes feingepulvertes SbS^3, 4 Pfund Kali carbon. e tartaro, 16 Pfund Wasser zum Kochen und 16 Pfund Wasser zur Aufnahme des Filtrats. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand wird noch einmal mit 4 Pfund Kali carbon. e tart. und 16 Pfund Wasser gekocht nnd wie oben verfahren. Beide Niederschläge werden vereinigt.

Die Pharmacopöe f. d. K. Hannover (1861) hat 1 Th. Stibium sulfurat. nigr. laevigat., 4 Th. Kali carb. depur. u. 60 Th. Wasser. Sie werden im Eisenkessel unter fortwährendem Rühren mit einem Eisenspatel ½ Stunde lang gekocht, während das verdampfte Wasser ersetzt wird. Die Flüssigkeit wird siedend heiss in ein gläsernes oder irdenes Gefäss filtrirt, dieses nach dem Filtriren durch einen Kork verschlossen und das Filtrat langsam erkalten gelassen. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit von dem zu Boden gesunkenen Kermes abgehebert, mit dem bei'm Filtriren gebliebenen Rückstande wie früher ½ Stunde lang gekocht, siedend filtrirt und diese Operation mit der von dem auf's Neue entstandenen Niederschlag getrennten Flüssigkeit und dem auf dem Filter gebliebenen Rückstande zum dritten Male wiederholt. Die alkalische Flüssigkeit wird von dem Niederschlage entfernt und weggegossen, die drei erhaltenen Niederschläge werden in einem Glashafen vereinigt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, auf einem Filter gesammelt und bei höchstens 30° C. getrocknet.

Erklärung. Bei'm Kochen zersetzt sich ein Theil des kohlensauren Kalis mit Schwefelantimon in Schwefelkalium und Antimonoxyd. Das Schwefelkalium löst etwas Schwefelantimon auf, das überschüssige kohlensaure Alkali etwas Antimonoxyd, so dass in der heissen Flüssigkeit Antimonoxydkali und Schwefelantimon-Schwefelkalium neben überschüssigem kohlensauren Kali gelöst sind.

$$4(KO,CO^2 + SbS^3) = KO,SbO^3 + 3(KS,SbS^3) = 4CO^2.$$

Bei'm Erkalten fällt der grösste Theil des gelösten Dreifach-Schwefelantimons als amorphes rothbraunes Pulver nieder, zugleich auch das gelöste Antimonoxyd in farblosen mikroskopischen Prismen.

Dieser Vorgang wiederholt sich bei den späteren Kochungen, da überschüssiges Schwefelantimon ungelöst und überschüssiges kohlensaures Kali gelöst blieb. In dem zuletzt bleibenden ungelösten Rückstande findet sich neben SbS^3 auch etwas SbO^3 und Kali.

Andere Chemiker lassen das SbS^3 mit kohlensaurem Natron kochen, so Cluzel, welcher 1 Theil graues SbS^3 mit 20 Th. krystallisirten kohlensauren Natrons und 100 Th. Wasser kochen lässt; dieser Kermes enthält nach Gay-Lussac 30 Proc. Antimonoxyd. Der Kermes der VI. Ausgabe der Pharmac. boruss. wurde durch einmaliges, 2 Stunden dauerndes Kochen einer Unze Stib. sulf. nigr. laev. mit 24 Unzen Natrum carb. crud. und 240 Unzen Wasser bereitet.

Auch auf trockenem Wege, durch Zusammenschmelzen von SbS^3 mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron und Schwefel und Auskochen der Schmelze kann Kermes gewonnnen werden (so der Kermès par la voie sèche der Franzosen).

Eigenschaften des Mineralkermes. Ein rothbraunes, zartes leichtes Pulver, von sammetartigem Ansehen, ohne Geruch und Geschmack, bei mikroskopischer Betrachtung amorphe braune Kügelchen von SbS^3 und farblose prismatische Kryställchen von SbO^3 zeigend. Unlöslich im Wasser. Mit Weinsäurelösung geschüttelt, gibt es an dieselbe Antimonoxyd ab, erkennbar durch HS. In Salzsäure unter Entwickelung von HS-gas vollständig löslich. Unlöslich in Aetzammoniakflüssigkeit. Mit Kalilauge gekocht, löst es sich grösstentheils auf, mit Hinterlassung einer geringen Menge eines gelblichen Pulvers. In einer Glasröhre erhitzt, gibt der Kermes etwas Wasser ab, aber kein festes Sublimat und hinterlässt einen dem schwarzen SbS^3 ähnlichen Rückstand.

Unter Einfluss des Lichtes und der Luft oxydirt sich der Kermes und verbleicht.

Die Prüfung des Kermes ergibt sich aus dem eben Mitgetheilten.

Anwendung. Innerlich. Wegen seines Oxydgehaltes wirkt er schon in geringen Gaben brechenerregend.

Antimonpentasulfid oder Fünffach-Schwefelantimon.

Stibium sulfuratum aurantiacum. Persulfure d'Antimoine.

Syn.: Drittehalb-Schwefelantimon. Sulfidum stibicum. Goldschwefel. Sulfur auratum Antimonii. Sulfur stibiatum aurantiacum. Soufre doré.

Formel. SbS^5. Aequivalent = 202.

Entdecker. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert.

Darstellung. Das später zu erwähnende Schwefelsalz, bestehend aus Antimonpentasulfid und Natriumsulfuret, das sogenannte Schlippe'sche Salz = $3NaS,SbS^5 + 18HO$ wird in seinem vierfachen Gewichte reinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit dem 10fachen Gewichte des angewandten Salzes reinem Wasser verdünnt. Die erhaltene Lösung fällt man vollständig mit verdünnter arsenfreier Schwefelsäure, welche aus 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 8 Th. Wassers bereitet worden ist. Man nimmt die Fällung, des entweichenden Schwefelwasserstoffs wegen, in einem hinreichend geräumigen Gefässe und unter freiem Himmel oder unter einem gutziehenden Rauchfange vor. Das erhaltene Präcipitat wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe völlig geschmacklos abläuft, dann im Schatten und bei gelinder Wärme getrocknet.

Erklärung. Wenn zur Lösung des Fünffach-Schwefelantimon-Schwefel-Natriums verdünnte Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction der Flüssigkeit gegossen wird, so zersetzt sich das Natriumsulfuret und das seines Lösungsmittels beraubte Antimonpentasulfid scheidet sich als Niederschlag ab.

$$3NaS,SbS^5 + 3(HO,SO^3) = SbS^5 + 3(NaO,SO^3) + 3HS.$$

Das Schwefelwasserstoffgas entweicht und das schwefelsaure Natron bleibt in Lösung.

Eigenschaften. Der Goldschwefel ist ein feines, lockeres, lebhaft orangerothes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. Er löst sich in Aetzammoniak, Kali- und Natronlauge vollständig, in kochender Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Weinsäure entzieht ihm kein Antimonoxyd. Durch längere Einwirkung von sauren Substanzen zersetzt er sich aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Bildung von

Antimonoxyd. Bei'm Erhitzen in der Glasröhre zerlegt er sich in graues Schwefelantimon = SbS^3 und freien Schwefel.

Prüfung. Die angegebenen Eigenschaften dienen zugleich, die Güte des Goldschwefels zu erkennen. Man hat ferner darauf zu sehen, dass er gut ausgewaschen sei. Bleibt bei'm Auflösen im Aetzammoniak ein rothbrauner Rückstand, der sich wie Kermes verhält, so enthielt er zu wenig, bleibt ein weisser oder hellgelber flüchtiger Rückstand, der sich wie Schwefel verhält, so enthielt er zu viel Schwefel und war nicht nach der angegebenen Methode bereitet.

Anwendung. Der Goldschwefel wird am besten in Pulverform innerlich angewandt. Mit manchen Substanzen in Verbindung gebracht, erleidet er eine Zersetzung. Eine Mischung aus gleichen Theilen Sulfur auratum und Quecksilberchlorür ist als Pulvis alterans Plumeri bekannt. Sie darf nicht lange gemischt vorräthig gehalten werden, weil sich ihre Bestandtheile gegenseitig bald in Schwefelquecksilber und Antimonchlorür zerlegen.

Quecksilbersulfid oder Schwefelquecksilber.

Hydrargyrum sulfuratum. Sulfure de Mercure. Sulfuret of Mercury.

Syn.: Sulfidum hydrargyricum. Sulfuretum hydrargyricum.

Formel. HgS. Aequivalent = 116.

Geschichtliches. Der Zinnober war schon den alten Aegyptiern bekannt.

a) Rothes Quecksilbersulfid.

Hydrargyrum sulfuratum rubrum. Sulfure de Mercure rouge. Red Sulfuret of Mercury.

Syn.: Zinnober. Cinnabaris. Cinnabre. Cinnabare. Vermillon.

Vorkommen. Der Zinnober findet sich in der Natur gebildet, theils krystallisirt, theils derb oder als Anflug.

Darstellung. Ein Gemisch von 1 Th. Schwefelblumen mit 6 Th. Quecksilber wird in einen erhitzten Tiegel getragen; hier verbinden sich beide unter schwacher Explosion. Dann wird der Tiegel mit einem Deckel bedeckt, um die Schwefelflamme zu löschen. Die

erkaltete Masse wird zu höchst feinem Pulver zerrieben, in offenen Gefässen unter Umrühren so lange erhitzt, bis aller Schwefel verflüchtigt ist, und endlich der Sublimation unterworfen.

Auch auf nassem Wege lässt sich der Zinnober gewinnen, z. B. durch Digestion des frischgefällten weissen Quecksilberpräcipitats mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium bei 40—50° C. (Liebig); oder durch längeres Schütteln und Reiben einer Mischung von 30 Th. Quecksilber, 11 Th. Schwefelblumen, 8 Th. Aetzkali und 40 Th. Wasser. Da das Reiben lange fortgesetzt werden muss, so gibt man diese Mischung am besten in starke mit Kork verstopfte Flaschen, packt diese in kleine Kisten mit Sägespähnen fest und befestigt die Kisten an dem oberen Balken der Säge einer Sägemühle, um hier die gehörige Schüttelung zu erzielen (Th. Martius).

Erklärung. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel ist sehr gross; bei'm gewöhnlichen Zusammenschmelzen beider entsteht schwarzes amorphes Schwefelquecksilber, welches durch längeres Erhitzen von seinem überschüssigen Schwefel befreit werden muss. Durch Sublimation wird die Vereinigung beider inniger und die rothe Verbindung erzeugt. Bei der Bereitung auf nassem Wege bildet sich Schwefelkalium, welches die innige Vereinigung von Schwefel und Quecksilber befördert.

Eigenschaften. Der natürliche Zinnober, Cinnabaris nativa, krystallisirt in schön rothen, oft durcheinenden Rhomboëdern und in den zu diesem System gehörigen Abänderungen. Der künstlich sublimirte, Cinnabaris factitia, stellt eine nicht so schön rothe, strahlig-krystallinische Masse dar, welche durch lange fortgesetztes Reiben, Präpariren, weit lebhafter roth wird. Er erreicht aber selten die schöne Farbe des auf nassem Wege dargestellten. Der Zinnober ist geschmack- und geruchlos, von 8,12 spec. Gewicht, unlöslich im Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien. Bei'm Erhitzen wird er dunkler und verdampft ohne Zersetzung; ein stark erhitzter Zinnober, in kaltes Wasser geworfen, bleibt schwarz. Im Königswasser ist der Zinnober löslich.

Prüfung. Auf Kohlen oder in der Glasröhre erhitzt, muss der Zinnober vollständig sich verflüchtigen; eine Reduction zu Metall oder ein gelber Beschlag auf der Kohle zeigt Mennige an. An Salpetersäure oder Salzsäure, mit denen er digerirt wurde, darf er

nichts durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Fällbares abgeben.

Anwendung. Der Zinnober wird innerlich in Pulverform gegeben; auch in Abkochungen, z. B. im Decoctum Zittmanni (der hannöv. Pharm., nicht der preuss.). Wichtiger ist seine Anwendung als schöne rothe Farbe.

b) Schwarzes Quecksilbersulfid.

Hydrargyrum sulfuratum nigrum. Sulfure noir de Mercure. Black Sulfuret of Mercury.

Syn.: Schwarzes Schwefelquecksilber. Amorphes Quecksilbersulfid. Quecksilbermohr. Mineralischer Mohr. Aethiops mineralis seu mercurialis. Aethiops mineral ou mercuriel.

Entdecker. Harris lehrte es auf die jetzt gebräuchliche Weise bereiten im Jahre 1689.

Darstellung. Gleiche Theile Quecksilber und Schwefel werden in einer steinernen Reibschale, welche im Verhältniss sehr flach ist, mit einem breiten Pistill so lange gerieben, bis das Quecksilber vollkommen für das Auge verschwunden ist. Man kann diesen Process beschleunigen durch gelindes Erwärmen der Reibschale und pflegt das Gemisch von Zeit zu Zeit mit etwas Wasser zu befeuchten. Noch leichter wird die Verbindung bewirkt, wenn man die Mischung mit etwas Schwefelammonium befeuchtet. Es ist jedoch vorzuziehen, die Vereinigung nur durch fleissiges Reiben ohne alle andere Hülfsmittelchen zu bewirken.

Eigenschaften. Der Quecksilbermohr, nach obigen Verhältnissen bereitet, besteht aus Schwefelquecksilber mit überschüssigem Schwefel gemengt und unterscheidet sich hierdurch von dem durch Schwefelammonium in löslichen Quecksilberoxydsalzen entstehenden schwarzen Niederschlage. Der durch Reiben entstandene Quecksilbermohr stellt ein schwarzes, schweres, geschmack- und geruchloses Pulver dar. Er ist unlöslich im Wasser und wässerigen Säuren. In gewöhnlicher Temperatur entzieht ihm Aetzkalilauge nur Schwefel, mit concentrirter kochender gibt er ein aus Quecksilbersulfid und Kaliumsulfuret bestehendes Salz. In der Wärme verflüchtigt er sich völlig; an der Luft erhitzt, verbrennt anfangs der überschüssige Schwefel mit blauer Flamme.

Prüfung. Mit der Loupe besehen, dürfen sich im Quecksilbermohr keine Queckilberkügelchen erkennen lassen. Verdünnte Salpetersäure darf dem Aethiops ebenfalls kein Quecksilber entziehen. Im eisernen Löffel erhitzt, darf er keinen Rückstand lassen. Durch Zusammenschmelzen des Quecksilbers und Schwefels lässt sich die Verbindung zwar viel leichter bewirken, aber ein so bereiteter Mohr darf nicht angewandt werden; er ist dann mehr grauschwarz, gewichtiger und wird meist durch Kochen mit Aetzkalilauge in rothes Quecksilbersulfid umgewandelt.

Anwendung. Der Quecksilbermohr wird zum innerlichen Gebrauche angewandt. Er ist ein Bestandtheil des Schwefelantimon-Schwefelquecksilbers, Hydrargyrum sulfurato-stibiatum, welches schon lange Zeit als Spiesglanzmohr, Aethiops antimonialis, bekannt und gebraucht worden ist. Die Bestandtheilverhältnisse zu beiden Aethiops-Arten werden von den Landespharmacopöen festgestellt. Nach den mehrsten Pharmacopöen wird der Aethiops antimonialis bereitet durch inniges Mischen von 2 Theilen schwarzen Schwefelantimon, 1 Theil Schwefel und 1 Theil Quecksilber, bis letzteres selbst mit der Loupe nicht mehr bemerkt werden kann; andere lassen nur 2 Theile Schwefelantimon und 1 Theil Quecksilber bis zur Tödtung des letzteren mischen. Die hannöversche Pharmacopöe lässt gleiche Theile Stib. sulf. nigr. laevigatum und Hydrargyrum sulf. nigr. innigst mischen. Diese Aethiops-Arten sind dann sehr verschieden. Der erstere und letztere ist ein Gemisch aus gleichen Theilen amorphen Quecksilbersulfid und schwarzem Schwefelantimon; der mittlere ein inniges Gemenge von metallischem Quecksilber und Schwefelantimon. Er muss stets ein schweres schwarzes Pulver darstellen und mit der Loupe keine Quecksilberkügelchen erkennen lassen. Zur Erkennung der Quecksilbersulfide schlägt man verschiedene Wege ein. Der Zinnober ist an seinem Verhalten in der Hitze und zu Säuren leicht von andern rothen Körpern zu unterscheiden. Durch Königswasser wird sein Quecksilber in Chlorid umgewandelt und der Schwefel entweder als solcher ausgeschieden oder zu Schwefelsäure oxydirt. Das gelöste Quecksilberchlorid erkennt man durch HS und die Gegenwart der Schwefelsäure durch Barytsalze. Das schwarze Schwefelquecksilber erkennt man an seinem Verhalten bei'm Glühen in der Glasröhre, wodurch es zu rothem Queecksilbersulfid sublimirt, begleitet von dem vorhandenen überschüssigen Schwefel.