Kali darstellt. Durch die im 3. Bd. S. 90 und 91 angeführten Reagentien wird die arsenige Säure, sowie durch Weinsäure das Kali in dieser Verbindung nachgewiesen.

Die Fowlersche Solution besitzt nach verschiedenen Pharmacopöen einen verschiedenen Gehalt an arseniger Säure und wird auch aus abweichenden Verhältnissen von Kali und arseniger Säure dargestellt.

Nach der preussischen, sächsischen und hessischen Pharmacopöe werden 64 Gran arsenige Säure und 64 Gran reines kohlensaures Kali bis zur vollständigen Lösung mit der erforderlichen Menge Wasser gekocht, und wenn es nothwendig ist, nach dem Erkalten filtrirt. Dieser Lösung wird hierauf eine halbe Unze zusammengesetzter Angelicaspiritus zugesetzt und endlich so viel Wasser, bis das Gesammtgewicht 12 Unzen beträgt.

Der Gehalt an arseniger Säure beträgt nach dieser Vorschrift in 90 Granen der Flüssigkeit 1 Gran. Nach den Vorschriften der hamburger, schleswig-holsteinischen, londoner und americanischen Pharmacopöe enthält die Fowler'sche Solution in 120 Gran nur 1 Gran arsenige Säure, nach der pariser nur $^1/_{200}$, nach der schwedischen $^1/_{96}$, nach der bayerischen $^1/_{100}$.

E. Antimonhaltige Präparate.

1) Reines Antimon.

Stibium purum.

Sb = 64,62.

Darstellung. Die Herstellung eines reinen Antimonmetalls ist mühsam, weil das natürliche Schwefelantimon Kupfer, Eisen und Arsen enthält und besonders von Arsen nur schwer zu trennen ist. Man muss deshalb das zuerst beim Schmelzen des Schwefelantimons mit Eisenfeile erhaltene unreine Antimonmetall noch mehrere Male mit kohlensaurem Natron schmelzen, um die letzten Antheile vom Arsen zu trennen. Für technische Zwecke schmilzt man das schwarze Schwefelantimon mit der Hälfte seines Gewichtes Eisenfeile, und setzt der schmelzenden Masse hierauf $^1/_4$ vom Gewichte des angewandten Schwefelantimons trockenen Salpeter zu. Nach dem Erkalten findet man am Boden des Tiegels das Antimon in einen Klumpen zusammen geschmolzen, den man ehemals Regulus antimonii martialis nannte.

Bei dieser Schmelzung wird Schwefeleisen gebildet, durch den hinzugefügten Salpeter aber wird Kupfer und Arsen oxydirt; ersteres wird als Kupferoxyd abgeschieden, letzterer aber in arsenige Säure verwandelt, vereinigt sich mit dem Kali und bleibt in der über dem Antimonmetall befindlichen Schlacke als arsenigsaures Kali zurück.

16 Theile dieses unreinen, noch Schwefelantimon, Schwefeleisen, Kupfer und Arsen haltigen Antimons werden nun mit 2 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron im gepulverten Zustande gemengt und das Gemeng von Neuem geschmolzen, eine Stunde lang im Flusse

erhalten, und nach dem Erkalten die Schlacke von dem darunter liegenden Metall befreit. Hiebei wird dem Schwefelantimon noch der letzte Rest von Schwefel entzogen, die Metalle werden oxydirt, die Oxyde aber nebst dem Schwefeleisen, Schwefelnatrium und dem arsenigsauren Kali in der Schlacke abgesondert. Es können hiezu Graphit- oder hessische Schmelztiegel angewendet werden. Das erhaltene Antimonmetall wird nun zum zweiten Male mit 1 Theil kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und muss wohl auch noch zum 3. und 4ten Male auf gleiche Weise behandelt werden, um die letzten Spuren von Arsen zu entfernen, die man an dem knoblauchartigen Geruche erkennt, wenn etwas davon auf Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen wird.

Eigenschaften. Es besitzt eine beinahe silberweisse Farbe, ein blättriges Gefüge, einen beträchtlichen Glanz, zeigt auf der Oberfläche, wenn es nach dem Schmelzen ruhig erkalten konnte, einen krystallinischen, strahligen Stern, auch kleine octaëdrische Flächen, ist sehr spröde und lässt sich pulvern. Es schmilzt bei 432°C. kocht zwar erst in der Weissglühhitze, verdampft aber schon in der Rothglühhitze, und bildet beim Zutritt der Luft weisse dicke Dämpfe von Antimonoxyd, die sich in weissen, glänzenden Nadeln an kalten Gegenständen, sowie auf dem erkaltenden Antimon selbst zum Theil verdichten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich luftbeständig und besitzt ein spec. Gew. von 6,71. Das beste Lösungmittel des Antimons ist Königswasser. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, aber nicht aufgelöst.

Prüfung. Ein reines Antimonmetall muss sich beim Erhitzen vor dem Löthrohre vollständig verflüchtigen und dabei keinen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen lassen, sonst enthält es Arsen oder andere nicht flüchtige Metalle. Kupfer, Eisen, Blei und Arsen können erkannt werden, wenn man gepulvertes Antimon mit verdünnter Salpetersäure übergiesst, die Einwirkung der Säure durch Wärme unterstützt, die Flüssigkeit sodann von dem weissen Antimonoxyde abfiltrirt, und hierauf in mehreren Abtheilungen mit schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Silberoxyde, Kaliumeisencyanür und Schwefelcyankalium prüft. Ein weisser Niederschlag mit dem ersten zeigt Blei, ein gelber mit dem zweiten arsenige Säure, ein rothbrauner mit dem dritten Kupfer, und ein blauer mit dem vierten Eisen an.

2) Antimonoxyd. Spiessglanzoxyd.

Stibium oxydatum.

$$Sb_2 O_3 + Aq. = 162,24.$$

Darstellung. Unter den verschiedenen Methoden zur Darstellung des Antimonoxyds, die ein mehr oder weniger reines Antimonoxyd liefern, ist die folgende Methode die bequemste, billigste, und liefert nach Wittstein das reinste Präparat.

Man übergiesst in einem Kolben 12 Theile rohes Schwefelantimon mit 48 Theilen roher Salzsäure von 1,30 sp. G., erwärmt den Kolben im Sandbade, fügt sodann nach und nach 6 Theile Salpetersäure von 1,20 sp. G. hinzu und digerirt solange, bis im obern Theile des Kolbens

keine rothbrauuen Dämpfe mehr wahrgenommen werden, worauf man die Solution erkalten lässt. Man vermischt sie nun unter Umrühren mit etwa 24 Theilen, oder mit soviel destillirtem Wasser, als dieselbe, ohne milchig zu werden, aufnehmen kann und filtrirt sie. Das Filtrat giesst man jetzt in ein Gefäss, in welchem sich gegen 400—500 Theile Wasser befinden, rührt es mit diesem gut zusammen, lässt absetzen, und entfernt hierauf die Flüssigkeit vom Niederschlage, übergiesst ihn abermals mit Wasser und lässt absetzen, und wiederholt dieses Auswaschen so lange, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt und durch Schwefelcyankalium keine Röthung mehr erleidet.

Der auf diese Weise vollständig ausgewaschene weisse, breiige Niederschlag wird in einer Porzellanschale noch mit 2 Theilen zerriebenem krystallisirten kohlensauren Natron digerirt, hierauf solange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf salpetersaures Silber reagirt, endlich auf einem leinenen Seihetuche gesammelt, schwach gepresst und in gelinder Wärme getrocknet. Er enthält ohngefähr 9 Theile Antimonoxydhydrat.

Bei dieser Behandlung wird das Schwefelantimon unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas in Antimonchlorid verwandelt. Die im rohen Schwefelantimon befindlichen Schwefelmetalle, als Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelarsen werden aber ebenfalls zersetzt und in Chloride verwandelt. Da sich nun das Antimonchlorid beim Vermischen mit einer grossen Menge Wasser vollständig zersetzt, dergestalt, dass unter Wasserzerlegung Antimonoxyd und Salzsäure gebildet wird, wobei das Antimonoxyd als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver zu Boden fällt, so können die andern Chloride und die Salzsäure durchs Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt werden, da sie durch dasselbe keine Zersetzung erleiden.

Der Niederschlag ist noch ein basisches Salz, besteht aus 9—10 p. C. Antimonchlorid und 90—91 p. C. Antimonoxydhydrat, und entspricht nach Wittsteins Untersuchungen nahezu der Formel 13 $(Sb_2 O_3 + HO) + Sb_2 Cl_5$. Durchs Digeriren desselben im noch nassen, breiigen Zustande mit kohlensaurem Natron, wird das Antimonchlorid zersetzt, es entsteht Chlornatrium und Antimonoxyd, letzteres vereinigt sich als Hydrat mit dem übrigen, ersteres aber bleibt gelöst und wird mit dem etwa zuviel angewandten kohlensauren Natron durchs Auswaschen mit Wasser entfernt. Wenn das rohe Schwefelantimon Blei enthält, so wird es ebenfalls in Bleichlorid verwandelt, fällt aber als solches, wegen seiner Schwerlöslichkeit, beim Vermischen der ganzen Solution mit Wasser bis zur anfangenden Trübung heraus und kann gesondert werden.

Eigenschaften. Das Antimonoxydhydrat besitzt eine weisse Farbe, löst sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und in Weinsäure, verliert beim Erhitzen sein Hydratwasser, erscheint während des Glühens in einer pyrochemischen Glasröhre gelb, lässt sich sublimiren, und bildet nach dem Erkalten eine krystallinische weisse Masse. An der Luft verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und oxydirt sich zu antimoniger Säure $= Sb_2 O_4$. Die Lösung in Salzsäure wird beim Vermischen mit

Wasser in oben beschriebener Weise wieder zersetzt, die Lösung in Weinsäure lässt sich jedoch ohne Zersetzung mit Wasser vermischen.

Prüfung. Ein reines Antimonoxyd muss die angeführten Eigenschaften besitzen und damit geschütteltes Wasser darf weder sauer noch basisch reagiren, auch eine salpetersaure Silberauflösung nicht trüben und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, sonst enthält es noch Antimonchlorid und ist nicht mit kohlensaurem Natron digerirt worden, oder es war nach der Digestion damit nicht gehörig ausgewaschen worden und enthält Kochsalz oder kohlensaures Natron. Auf Verunreinigungen mit Metallen wird es auf die beim Antimonmetall beschriebene Weise geprüft. Seine Lösung in Weinsäure und in Salzsäure, besonders wenn man letztere mit Weinsäure versetzt hat, um die Zersetzung beim Verdünnen mit Wasser zu vermeiden, wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt und Schwefelantimon von braunrother Farbe (Kermes minerale) daraus abgeschieden.

3) Antimonige Säure. Gewaschenes schweisstreibendes Spiessglanzoxyd.

Antimonium diaphoreticum ablutum. Acidum stibiosum.

$$Sb_2 O_4 = 145,24.$$

Darstellung. Das Antimon bildet, wie Bd. 2. S. 121 bemerkt worden ist, ausser dem beschriebenen Oxyde, mit Sauerstoff auch zwei Säuren, Antimonige- und Antimonsäure. Im reinen isolirten Zustande sind diese Säuren nicht officinell, sie kommen aber beide und besonders die antimonige Säure in einem jetzt wohl, wegen seiner unsichern Wirkung wenig gebraucht werdenden Präparate, in dem Antimonium diaphoreticum vor.

Soll dasselbe rein und möglichst gleichförmig in seiner Zusammensetzung ausfallen, so trägt man eine Mischung, aus 1 Theile fein gepulvertem reinen Antimonmetall mit $2^1/_4$ Theilen trocknem Salpeter löffelweis in einen glühenden, hessischen Schmelztiegel und lässt die Masse nach der Verpuffung noch eine halbe Stunde lang rothglühen. Sie wird hierauf noch heiss mit einem eisernen Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten möglichst fein zerrieben, mit Wasser übergossen, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und eine Zeit lang unter öfterem Umrühren digerirt. Endlich wird das weisse Pulver solange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr auf salpetersauren Baryt reagirt und hierauf getrocknet.

Beim Verpuffen der oben genannten Mischung wird das Antimon durch den Sauerstoff der sich dabei zersetzenden Salpetersäure zu Antimoniger- und zu Antimonsäure oxydirt, und durch Vereinigung dieser Säuren mit dem aus dem Salpeter freigewordenen Kali wird antimonig- u. antimonsaures Kali gebildet. Wird die verpuffte Masse nachher mit gewässerter Schwefelsäure digerirt, so werden diese Verbindungen wieder zersetzt, die Antimonige- und die Antimonsäure scheiden sich als weisse, in Wasser unauflösliche Hydrate ab, das gebildete

schwefelsaure Kali und der vielleicht noch vorhandene partiell zersetzte Salpeter aber werden durchs Auswaschen mit Wasser entfernt.

Bei Anwendung des obigen Mischungsverhältnisses von Antimon und Salpeter wird das Antimon grösstentheils in antimonige Säure verwandelt; wird die Quantität des Salpeters verdoppelt, so wird das Antimon in Antimonsäure-, und wird sie bedeutend vermindert, nur in Antimonoxyd verwandelt. Ehemals wendete man ein unreines Antimonmetall, oder auch wohl nur das rohe Schwefelantimon an. Hob man die verpuffte Masse im noch unausgewaschenen Zustande auf, so wurde sie Antimonium diaphoreticum non ablutum genannt. Es ist begreiflich, dass nach diesen alten Methoden Präparate von sehr unsicherer Wirkung erhalten werden mussten, Präparate, die ausser den Oxyden der beim reinen Antimon angeführten, im rohen Schwefelantimon enthaltenen Metalle, auch noch das heftiges Erbrechen erregende Antimonoxyd enthalten konnten.

Eigenschaften. Das Antimonium diaphoreticum ablutum nach vorstehender Methode bereitet, ist ein Gemeng von den Hydraten der beiden Säuren, jedoch im überwiegenden Verhältniss von antimoniger Säure und enthält gewöhnlich noch etwas unzersetztes antimonigsaures und antimonsaures Kali. Es erscheint als ein zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver und kann durch anhaltendes Glühen ganz in antimonige Säure verwandelt werden, da die Antimonsäure hiedurch in antimonige Säure übergeführt wird.

4) Flüssiges Antimonchlorid. Saures salzsaures Antimonchlorid.

Liquor Stibii chlorati. Stibium chloratum hydrochloricum.

$$Sb_2\,Cl_3 + x\,ClH + x\,Aq.$$

Darstellung. Man bereitete früher ein Antimonchlorid durch Destillation eines Gemengs von Quecksilberchlorid mit Antimonmetall oder mit Schwefelantimon, das eine butterähnliche Consistenz besass und Spiessglanzbutter, Butyrum antimonii, genannt wurde. Jetzt wendet man ein Präparat an, das als ein saures Antimonchlorid zu betrachten ist und tropfbarflüssig erscheint.

Man löst reines Antimonoxyd in Salzsäure und setzt der Lösung so viel Wasser zu, bis sie das in der Landespharmacopöe bestimmte specifische Gewicht erlangt hat. Beim Behandeln des Antimonoxydes mit Salzsäure entsteht durch wechselseitige Zersetzung Antimonchlorid und Wasser. Es erfolgt aber erst die vollständige Bildung und Lösung des Antimonchlorids bei einem Ueberschusse von Salzsäure, so dass also dadurch ein saures Chloridsalz gebildet wird. Diese Lösung ist specifisch schwerer, also concentrirter, als sie von den Pharmacopöen verlangt wird und wird deshalb noch mit der erforderlichen Menge Wasser vermischt. Erhitzt man die concentrirte Lösung in einer Retorte und wechselt die Vorlage, wenn ein Tropfen der übergehenden Flüssigkeit auf einem kalten Körper erstarrt, mit einer andern, so geht

bei fortgesetzter Destillation wasserfreies Antimonchlorid (Butyrum antimonii) über.

Wenn man 1 Theil gepulvertes rohes Schwefelantimon in 4 Theilen Salzsäure unter Mitwirkung von ½ Th. Salpetersäure auf die beim Antimonoxyde angezeigte Weise auflöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat in einer Retorte so weit abdestillirt, bis ein Tropfen auf einer kalten Fläche erstarrt, sodann die Vorlage wechselt und beinahe bis zur Trockene fortdestillirt, so bekömmt man in diesem Destillate ebenfalls ein reines Antimonchlorid, das man entweder für sich aufbewahren, oder mit Salzsäure versetzen und so weit mit Wasser verdünnen kann, bis die Flüssigkeit das vorgeschriebene spec. Gewicht zeigt.

Die Chloride des Kupfers, Bleies und Eisens bleiben bei diesem Verfahren in der Retorte zurück, das Arsenchlorid ist aber in der ersten Vorlage, da es sehr flüchtig ist, nebst der freien Salzsäure enthalten.

Eigenschaften. Das reine wasserfreie Antimonchlorid ist eine durchscheinende, farblose Krystallmasse, die schon bei 72° C. zu einem durchsichtigen Oele schmilzt, bei 230° C. siedet, destillirt werden kann und nach dem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. An der Luft absorbirt es Feuchtigkeit, mit Wasser zusammengebracht zerfällt es in Antimonoxydhydrat, etwas Antimonchlorid und Salzsäure. Das Antimonoxydhydrat fällt in Verbindung mit Antimonchlorid $= 13\ (Sb_2O_3) + Sb_2Cl_3$ heraus und wurde früher mit dem Namen Algarothpulver, Pulvis Algarothi, belegt.

Das saure salzsaure Antimonchlorid bildet eine farblose, sehr ätzend wirkende Flüssigkeit, die erst beim Vermischen mit vielem Wasser in gleicher Weise wie das reine Antimonchlorid milchig getrübt und zersetzt wird. Es ist eine Lösung von Antimonchlorid in gewässerter Salzsäure und wird deshalb mit der Formel $Sb_2Cl_3 + x\ ClH + x\ Aq.$ bezeichnet, während das wasserfreie Antimonchlorid aus 2 At. Stibium und 3 At. Chlor besteht und durch die Forme $Sb\ Cl_3 = 235{,}65$ ausgedrückt wird.

5) Schwarzes Schwefelantimon.

Stibium sulphuratum nigrum.

$$Sb_2S_3 = 177{,}60.$$

Darstellung. Das schwarze Schwefelantimon kömmt in der Natur als Grauspiesglanzerz häufig vor und wird im Grossen von Gangarten von Quarz, Kalkspath, Schwerspath etc. dadurch abgeschieden, dass man das gepochte Erz in Töpfen mit einem durchlöcherten Boden, die man auf andere stellt, ausschmilzt. Die Gangart bleibt im oberen Topfe zurück, das leichtschmelzbare Grauspiesglanzerz sickert dagegen durch die im Boden befindlichen Oeffnungen in das darunter befindliche Gefäss und erstarrt daselbst zu einer grauschwarzen, nadelförmig krystallisirten Masse, die einen metallischen Glanz besitzt, stark abfärbt und sich leicht pulvern lässt. Es wird in abgestutzten Kugeln, von der Form der Gefässe herrührend, unter den Namen schwarzes Schwefelspies-

glanz, rohes Schwefelantimon, Antimonium crudum, in den Handel gebracht.

Zum Arzneigebrauche darf es nicht angewendet werden, da es Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelblei und Schwefelarsen enthält. Zu diesem Behufe muss das Schwefelantimon durchs Zusammenschmelzen von reinem Antimonmetall und Schwefel in einem hessischen Schmelztiegel besonders dargestellt werden. Man gibt eine Mischung von $2^3/_4$ Theilen fein gepulvertem reinen Antimon mit 1 Th. Schwefelblumen in einen Schmelztiegel, drückt das Pulver ziemlich stark zusammen und bedeckt es mit einer Lage von verknistertem Kochsalz, den Tiegel aber mit einem gutschliessenden Deckel und erhitzt ihn eine halbe Stunde lang bis zum Rothglühen.

Schwefel und Antimon verbinden sich hiebei leicht mit einander, und bilden nach dem Erkalten eine strahlig krystallinische Masse, die man von der geschmolzenen Kochsalzdecke durch Wasser, so wie von etwas Antimonmetall, das gewöhnlich unten ansitzt, durch einen Hammerschlag trennt. Die Bedeckung mit Kochsalz soll theils das Hinzukommen der Luft, theils das Entweichen von Schwefel verhindern.

Eigenschaften. Das auf vorstehende Art erhaltene schwarze Schwefelantimon lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, hat ein spec. Gewicht von 4,6, besteht aus 2 At. Antimon und 3 At. Schwefel und wird im fein gepulverten Zustande unter den Namen Antimonium sulphuratum nigrum laevigatum s. praeparatum verordnet. Man verwandelte dasselbe früher auf einem Präparirsteine unter einem Zusatz von Wasser in ein zartes unfühlbares Pulver.

Prüfung. Wenn es mit reinen Materialien dargestellt worden war, so ist eine Prüfung unnütz, das mit Wasser auf dem Präparirsteine erhaltene Präparat enthält jedoch nicht selten etwas Antimonoxyd, das sich dabei gebildet hat. Wenn man es mit Wasser und etwas saurem weinsauren Kali kocht, so wird das Antimonoxyd gelöst und kann in der filtrirten Flüssigkeit an dem orangefarbenen Niederschlage erkannt werden, der durch Schwefelwasserstoffgas hervorgerufen wird. Oxydfreies Schwefelantimon verhält sich gegen eine Weinsteinlösung indifferent. Es ist deshalb angemessener das Präparat nicht mit Wasser auf dem Präparirsteine, sondern durchs Pulvern und Absieben durch ein feines Florsieb herzustellen.

6) Rothbraunes Schwefelantimon. Mineralkermes.

Stibium sulphuratum rubeum. Kermes minerale.

$$Sb_2S_3 + Aq. = 186{,}60.$$

Darstellung. Man bekommt, je nach den zur Darstellung dieses Präparates gegebenen Vorschriften, einen antimonoxydfreien, oder einen mehr oder weniger antimonoxydhaltigen und mithin auch mit verschiedenen Wirkungen auf den Organismus begabten Mineralkermes, Es ist sicherlich am zweckmässigsten das Präparat oxydfrei herzustellen, da das Antimonoxyd so energische, brechenerregende Wirkungen besitzt.

Ein rothbraunes Schwefelantimon frei von Antimonoxyd gewinnt man auf folgende Weise:

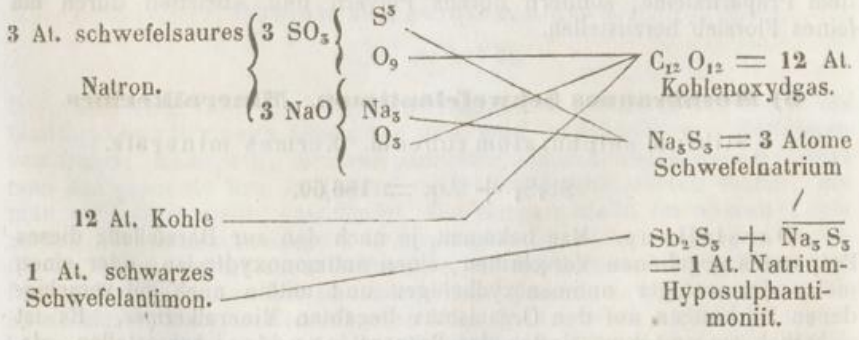
Man schmilzt ein Gemeng von 8 Theilen trockenem gepulverten schwefelsauren Natron mit 6 Theilen schwarzem Schwefelantimon und $2^1/_2$ Theilen Holzkohlenpulver in einem gut bedeckten, zu zwei Drittheilen damit angefüllten Graphit- oder hessischen Schmelztiegel, giesst die rothglühende Masse, wenn sie vollkommen ruhig fliesst, in einen trockenen, eisernen Mörser, pulvert sie gröblich und kocht sie hierauf in einem eisernen Kessel mit ihrer 30—40fachen Gewichtsmenge Wasser etwa $^1/_2$ Stunde lang, worauf man siedend heiss filtrirt, das Filtrat noch mit etwa 150 Theilen Wasser verdünnt und endlich zu dieser Flüssigkeit, so lange sich noch ein Niederschlag einstellt, unter stetem Umrühren, gewässerte reine Schwefelsäure gibt. Man sondert sodann durchs Sedimentiren den Niederschlag von der Flüssigkeit, wäscht ihn gehörig aus und trocknet ihn in gelinder Wärme.

Das obige Mischungsverhältniss entspricht nahe 1 At. Schwefelantimon, 3 At. schwefelsaurem Natron und 12 At. Kohle. Beim Schmelzen wird das schwefelsaure Natron durch die Kohle desoxydirt, es entstehen 12 At. Kohlenoxydgas, welche bei ihrem Entweichen ein Aufschäumen der Masse veranlassen, und 3 At. Schwefelnatrium. Letztere vereinigen sich mit dem Schwefelantimon, das in diesem Processe nicht zersetzt wird, zu einem Schwefelsalze, dem Natrium-Hyposulphantimoniit $= Sb_2S_3 + 3\ NaS$, das leicht löslich in Wasser ist und durch Hinzufügung von verdünnter Schwefelsäure dergestalt zersetzt wird, dass sich unter Wasserzerlegung 3 At. schwefelsaures Natron und 3 At. Schwefelwasserstoffgas bilden, während gleichzeitig das Schwefelantimon in Verbindung mit 1 Atom Wasser, in Gestalt eines lockeren, rothbraunen Pulvers $= Sb_2S_3 + Aq.$ herausfällt.

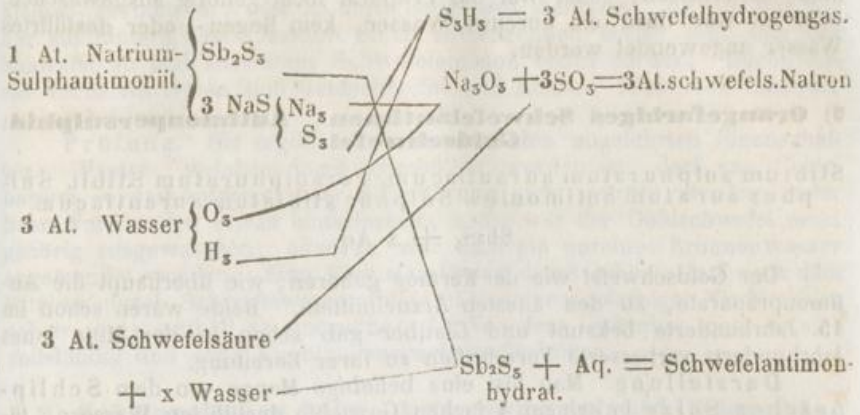
Wegen der bedeutenden Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ist die Präcipitation im Freien, oder unter einem Schornsteine vorzunehmen.

Das Schema A versinnlicht den Vorgang beim Schmelzen, das Schema B aber bei der Präcipitation:

A.



B.



Ein antimonoxydfreies Schwefelantimon gewinnt man auch durch Präcipitation einer Brechweinsteinlösung, oder einer mit Weinsäure versetzten Lösung von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoffgas; allein der aus Brechweinstein gefällte Kermes lässt sich nur mühsam von dem auftretenden sauren weinsauren Kali durchs Auswaschen sondern und der aus der Antimonchloridlösung bereitete enthält etwas basisches Antimonchlorid. Wenn man schwarzes Schwefelantimon mit kohlensaurer Natron- oder Kalilösung kocht, hierauf noch siedend heiss filtrirt und das Filtrat in Gefässe mit kaltem Wasser gelangen lässt, so scheidet sich ebenfalls ein Kermes ab, der aber neben Antimonoxyd auch Spuren von Kali oder Natron enthält.

Eigenschaften. Das braunrothe Schwefelantimon ist ein zartes, geruch- und geschmackloses, dunkel braunrothes Pulver, unauflöslich in Wasser und Weingeist, löslich dagegen in Aetzlauge, so wie in Salzsäure. In letzterer löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf und die Auflösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser. In einer pyrochemischen Glasröhre langsam erhitzt, entweicht zuerst das Wasser und beschlägt den vordern Theil der Glasröhre, hierauf schmilzt das Pulver zu schwarzem Schwefelantimon zusammen und es legt sich eine Spur von Schwefel vor der erhitzten Stelle an, indem sich etwas Schwefelantimon dabei zersetzt.

Prüfung. Die angeführten Eigenschaften zeigen schon die Reinheit des Präparates an. Sondert sich beim Erhitzen in der Glasröhre viel Schwefel ab, so enthält dasselbe noch eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, die hier in Schwefel und schwarzes Schwefelantimon zerfällt. Gibt eine Lösung von Weinsäure, die man damit erhitzt hat, durch Schwefelwasserstoffgas einen rothbraunen Niederschlag, so enthielt der Kermes Antimonoxyd, das von der Weinsäure gelöst wurde; denn Schwefelantimon wird von dieser Säure nicht zersetzt. Vor dem Löthrohre auf Kohle muss der Kermes sich vollständig verflüchtigen und keinen knoblauchartigen Geruch verbreiten, sonst enthält er Schwefelar-

sen. Damit geschütteltes Wasser darf beim Verdampfen keine Salzrückstand hinterlassen, sonst war das Präparat nicht gehörig ausgewaschen, oder es war dazu ein unreines Wasser, kein Regen- oder destillirtes Wasser angewendet worden.

7) Orangefarbiges Schwefelantimon. Antimonpersulphid. Goldschwefel.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Persulphuretum Stibii. Sulphur auratum antimonii s. Sulphur stibiatum aurantiacum.

$$Sb_2S_5 + x\ Aq.$$

Der Goldschwefel wie der Kermes gehören, wie überhaupt die Antimonpräparate, zu den ältesten Arzneimitteln. Beide waren schon im 15. Jahrhunderte bekannt und Glauber gab schon in der Mitte jenes Jahrhunderts verbesserte Vorschriften zu ihrer Bereitung.

Darstellung. Man löst eine beliebige Menge von dem Schlippeschen Salze in seinem 4 fachen Gewichte destillirten Wassern, filtrirt die Lösung, vermischt sie hierauf mit ihrem 10fachen Volumen Wasser, und fügt endlich in kleinen Portionen, unter stetem Umrühren, so lange verdünnte, arsenfreie Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und die Flüssigkeit sauer reagirt. Wenn sich durchs Decantiren der orangefarbige Niederschlag abgelagert hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit entfernt, neues Wasser aufgegossen, und diese Operation mehrmals wiederholt, worauf man ihn endlich auf ein Filter, bei grossen Quantitäten in Spitzbeutel gibt und solange mit reinem Regen- oder destillirtem Wasser auswäscht, bis dasselbe von einer Chlorbariumlösung nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag wird sodann schwach gepresst und in gelinder Wärme getrocknet.

Das Schlippesche Salz oder das Schwefelnatrium-Antimonpersulphid enthält in seinem krystallisirten Zustande 3 At. Schwefelnatrium, 1 At. Antimonpersulphid und 18 At. Krystallisationswasser $= 3\ NaS + Sb_2S_5 + 18\ Aq$. Wird es zuerst in seiner 4fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, bei möglichster Abhaltung der Luft filtrirt und das Filtrat hierauf erst mit einer grösseren Quantität Wasser vermischt, so bekömmt man eine klare Lösung, die ein gleichförmiges reines Präcipitat beim Hinzufügen von Schwefelsäure liefert. Wie beim Kermes bereits erläutert worden, wird auch hier unter Wasserzersetzung das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron verwandelt und das Antimonpersulphid fällt in Verbindung mit Wasser als Goldschwefel zu Boden.

Eigenschaften. Der Goldschwefel bildet ein orangefarbiges, zartes geruch- und geschmackloses Pulver. Er löst sich vollkommen in Kalilauge und in Aetzammoniakflüssigkeit auf. Durch concentrirte Salzsäure wird er beim Erhitzen in Schwefel und Antimonsulphid zersetzt, ersterer scheidet sich ab, letzteres aber löst sich in Salzsäure und bildet Schwefelwasserstoffgas und Antimonchlorid. Verdünnte Salzsäure wirkt nicht auf Goldschwefel ein, auch ist er völlig unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre zerfällt er in schwarzes Schwefelantimon und in Schwefel. Zuerst scheidet sich

Wasser ab und legt sich im vordersten offenen Ende der Glasröhre in kleinen Tropfen an, oder es verflüchtigt sich theilweise; unmittelbar vor der am hintern geschlossenen Ende schmelzenden Masse legt sich der Schwefel an und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück. Durch dieses Verhalten lassen sich Goldschwefel und Kermes leicht von einander unterscheiden.

Prüfung. Sie ergibt sich schon aus den angeführten Eigenschaften. Wasser, welches damit geschüttelt worden ist, darf von Chlorbarium — und salpetersaurer Silberlösung nicht getrübt werden, oder beim Verdampfen etwas hinterlassen, sonst war der Goldschwefel nicht gehörig ausgewaschen, oder es war dazu ein unreines Brunnenwasser angewendet worden. Eine Weinsteinlösung damit erhitzt, darf nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoffgas keinen orangefarbigen Niederschlag geben, sonst enthält er Antimonoxyd. Vor dem Löthrohre muss er sich vollständig und ohne Knoblauchgeruch verflüchtigen.

8) Schlippe'sches Salz. Antimonpersulphid-Schwefelnatrium. Schwefelantimon-Schwefelnatrium.

Sal Schlippianum. Sulphuretum Natrii et Stibii. Natrium sulphantimoniatum.

$$3\ NaS + Sb_2\ S_5 + 18\ Aq. = 489{,}23.$$

Darstellung. Dieses Salz wurde vom Apotheker Schlippe entdeckt und wird auf folgende Weise dargestellt. Man kocht die Behufs der Darstellung des Mineralkermes (s. d. Artikel) erhaltene geschmolzene und gepulverte Masse mit 30 Theilen Wasser in einem eisernen Kessel unter Zusatz von $1^1/_2$ Gewichtstheilen Schwefelblumen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden, filtrirt hierauf noch siedend heiss, und verdampft die Flüssigkeit in einer Porzellanschale so weit, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten zu krystallisiren beginnt. Sie wird nun abermals heiss filtrirt und in einer gut bedeckten Schale mehrere Tage lang an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle lässt man in einem bedeckten Trichter abtropfen, trocknet sie zwischen Fliesspapier möglichst ab und hebt sie in sehr gut verschlossenen Gläsern auf, wenn man sie nicht zur Bereitung des Goldschwefels sogleich zu benutzen wünscht. Die noch übrige Lauge wird abermals verdunstet, die Krystalle werden in gleicher Weise behandelt, die Mutterlauge aber giesst man weg.

Beim Artikel Mineralkermes ist bereits angeführt worden, dass die Lösung der geschmolzenen Masse eine Verbindung von 3 At. Schwefelnatrium mit 1 At. Antimonsulphid $= 3\ NaS + Sb_2\ S_3$ enthält. Werden nun noch $1^1/_2$ Gewichtstheile Schwefel hinzugefügt, eine Gewichtsmenge, die im Verhältniss der angewandten Ingredienzien nahe 2 At. Schwefel entspricht, so wird dieser Schwefel, ohne dass dabei eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums gebildet würde, vom Schwefelantimon aufgenommen, es wird dieses in Antimonpersulphid $= Sb_2\ S_5$ verwandelt und krystallisirt nun in Verbindung mit den 3 At. Schwefelnatrium und 18 At. Wasser nach dem Verdampfen und Erkalten der Lösung heraus, so dass also dieses von Schlippe zuerst dargestellte Salz durch die Formel $3\ NaS + Sb_2\ S_5 + 18\ Aq.$ ausgedrückt werden

muss. Die nicht mehr krystallisirende Lauge wird weggegossen, weil sie Schwefelarsen enthält. Andere im angewandten rohen Schwefelantimon vorhandene Metalle als Schwefelkupfer, Schwefeleisen etc. wurden schon beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser abgeschieden und durchs Filtriren der Lauge beseitigt. Es ergibt sich hieraus, dass man aus dem Schlippe'schen Salze einen von andern Metallen freien und reinen Goldschwefel erhalten muss.

Eigenschaften. Das Schlippe'sche Salz krystallisirt in ziemlich grossen Tetraëdern, die einen Stich ins Gelbliche haben, sich leicht in heissem Wasser lösen, von kaltem Wasser 4 Theile zur Lösung erfordern, an der Luft sich zersetzen und deshalb in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden müssen. Man kann es als ein basisches Schwefelsalz betrachten, in welchem das Schwefelantimonpersulphid die Function der Säure, das Schwefelnatrium aber die der Basis vertritt. Eine Auflösung des Salzes wird durch gewässerte Säuren zersetzt und Goldschwefel präcipitirt.

9) Spiessglanzseife.

Sapo stibiatus s. antimonialis.

Darstellung. Die Spiessglanzseife gehört zu den veralteten und mit Recht gar nicht mehr oder nur selten angewendet werdenden Arzneimitteln, da sie nach den verschiedenen Vorschriften dargestellt, nicht nur verschieden constituirt ist, sondern sich auch sehr bald zersetzt und deshalb nur in geringer Menge vorräthig gehalten werden darf.

Nach den meisten Vorschriften wird 1 Theil Goldschwefel in heisser Aetzlauge gelöst, wozu 3 Theile Lauge von 1,333 sp. G. erforderlich sind, worauf man die Lösung mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt, filtrirt, in dem Filtrate 6 Theile medicinische Seife auflöst und hierauf rasch bis zur Pillenconsistenz abdampft. Der Goldschwefel wird hiebei partiell zersetzt. Ein Theil desselben gibt seinen Schwefel an das Kalium der Aetzlauge ab und bildet Schwefelkalium, der Sauerstoff des zersetzten Kalis aber geht zum Antimon und bildet Antimonsäure, das Schwefelkalium verbindet sich hierauf mit dem unzersetzten Antimonpersulphid, die Antimonsäure aber mit dem Kali. Diese Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Spiessglanzseife dauert noch fort bei ihrer Aufbewahrung, obgleich in geringerem Grade, nnd ist mehr oder weniger weit vorgeschritten, je nachdem längere oder kürzere Zeit auf das Abdampfen, Filtriren, überhaupt auf die ganze Bereitung verwendet worden war. Mit der Zeit und besonders bei Einwirkung von Luft, wird das noch vorhandene Antimonschwefelpersulphid und das Schwefelkalium gänzlich zersetzt uud man findet antimonig- und antimonsaures Kali, schwefligsaures und schwefelsaures Kali in der Masse. Nach andern Vorschriften wird statt der Aetzkalilösung Aetznatronlösung dazu angewendet. Am zweckmässigsten erscheint die von Duflos gegebene Vorschrift, nach welcher 1 Theil Sclippe'sches Salz zu Pulver zerrieben, hierauf mit 1 Th. heissem Wasser übergossen und mit 3 Theilen Seifenpulver innig gemischt werden soll. Auf diese Weise lässt sich das Präparat stets frisch und in jeder Quantität herstellen. Dass zur Darstellung der Seife keine Metall-

gefässe angewendet werden dürfen, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Eigenschaften. Die Spiessglanzseife erscheint als eine grauweisse, bröckliche Masse; eine röthliche Farbe deutet auf Zersetzung hin und wird durch etwas Kali- oder Natronlösung beseitigt. Sie löst sich vollständig in Wasser und besitzt einen alkalischen ekelhaften Geschmack und einen schwach hepatischen Geruch.

F. Zinnhaltige Präparate.

Von den Präparaten des Zinns ist nur das Metall selbst in seinem gleichförmig zertheilten, im gefeilten Zustande, als Zinnfeile Limatura stanni officinell. Es muss zu diesem Präparate ein chemisch-reines Zinn angewendet werden, auch muss man die Zinnfeile absieben. Für das reinste Handelszinn gilt allgemein das ostindische oder das englische.

Die Verbindungen des Zinns mit Chlor und Schwefel, sowie die Sauerstoffzinnsalze sind nicht officinell und es ist, so viel hieher gehört, das Wesentlichste im 2. Bde. S. 122 darüber mitgetheilt worden.

Prüfung. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des Zinns bestehen in Kupfer, Blei, Eisen und Arsen. Wenn man arsenhaltige Zinnfeile in Salzsäure löst, so bleibt das Arsen in schwarzen Flocken ungelöst zurück, die an dem knoblauchartigen Geruche auf glühenden Kohlen als Arsen erkannt, oder auch in einer pyrochemischen Glasröhre mit Kali-Natronkohle geglüht, einen metallischen Arsenanflug geben. S. Bd. 3. S. 92.

Erhitzt man Zinnfeile in einer Porzellanschale mit Salpetersäure, verdünnt nachher die Lösung mit Wasser und filtrirt sie, so hinterbleibt das Zinnoxyd, das Kupfer, Eisen und Blei aber befinden sich in der Lösung und können nun darin durch schwefelsaures Natron, Schwefelcyankalium und Kaliumeisencyanür nachgewiesen werden.

G. Kupferhaltige Präparate.

Von den Kupferverbindungen sind nur wenige noch in der Arzneikunde im Gebrauch. Das metallische Kupfer ist im 2. Bde. S. 123, rücksichtlich seiner Gewinnung und seiner wesentlichsten Eigenschaften angeführt worden, in gleicher Weise auch die Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff, Chlor und Schwefel, sowie die Verbindungen des Kupferoxydes mit Schwefelsäure, Kohlensäure und arseniger Säure. S. 174 des 2. Bds. ist der Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd, des neutralen essigsauren Kupferoxydes und der basischen essigsauren Kupferoxydsalze, des Grünspans, in so weit es für dieses Werk erforderlich, gedacht worden. Die übrigen Kupferverbindungen gehören in das Gebiet der reinen oder der technischen Chemie, so dass nur noch ein officinelles Salz, das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, zu betrachten ist.