So viel ist aber wohl durch Vorstehendes bewiesen, dass die Reaction mit Phosphorsäure im Dampfbad und das Verhalten gegen kochendes Wasser, die bisher die einzigen Anhaltspunkte zur Unterscheidung des englischen und deutschen Aconitins (resp. des Pseudaconitins und Aconitins) waren, unzuverlässig sind. Denn das Pseudaconitin schmilzt im amorphen Zustande in kochendem Wasser (dasselbe Verhalten hat schon Groves bemerkt). Die übrigen Verschiedenheiten lassen sich am Besten aus der Tabelle selbst ansehen.

Physiologische Versuche mögen kundigere Bearbeiter anstellen.

Liquor Stibii chlorati.

Von E. Reichardt in Jena.

Sowohl die Bereitungsweise, wie die Beschaffenheit dieses pharmaceutischen Präparates werden mit Recht getadelt, die erstere wegen der unangenehmen Arbeit, die zweite wegen der Verunreinigungen, welche fast stets in so grosser Menge darin enthalten sind, dass die Zusammensetzung eine äusserst wechselnde ist, abhängig von dem zur Bereitung verwendeten Rohmateriale. Bei den ausgedehnten Prüfungen, wie ich sie hier vorzunehmen Gelegenheit hatte, zeigte sich selbst das reinste Handelsvorkommen von Grauspiessglanzerz sehr oft stark bleihaltig oder erhebliche Mengen Eisen fanden sich vor, die mehr oder minder in den Liquor übergehen. Die Vorschriften zur Bereitung des Liquor Stibii chlorati schreiben deshalb, um ein reineres Präparat zu erhalten, die reinsten Stoffe zur Bereitung vor, möglichst reines, arsenfreies Grauspiessglanzerz, reine Salzsäure u. s. w., was natürlich wiederum vertheuert, ohne eine weitere Sicherheit zu bieten.

Zur Bereitung verwendet man entweder das natürliche Schwefelantimon oder das erst künstlich ausgeschiedene und darum theurere Metall. Antimonsulfid, wie Metall leisten den Lösungsmitteln erheblichen Widerstand. Das Metall wird von Salzsäure gar nicht angegriffen, von Salpetersäure zu einem Gemenge von Oxyd und Säure oxydirt, durch Königswasser in Chlorid, theilweise Superehlorid überführt. Sowohl die Einwirkung der concentrirten

Salpetersäure, wie diejenige des Königswassers gehen sehr stürmisch vor sich, so dass grosse Gefässe verwendet werden müssen, oftmals nicht genügend, indem nach längerer Berührung mit einem Male die Zersetzung der Salpetersäure beginnt und so plötzlich, dass ein gar nicht zu hemmendes Schäumen und Uebersteigen der Flüssigkeit stattfindet.

Duflos, wie Hager schreiben für pharmaceutische Laboratorien oder zur Darstellung kleinerer Mengen reinen Chlorids Antimonmetall vor, welches leicht rein genommen werden kann, allein Metall, wie Salpetersäure vertheuern das Präparat wesentlich; um das Superchlorid in Chlorid zu reduciren, wird zuletzt noch einmal Metall zugefügt bis zum bleibenden Uebermaasse. Duflos rath, eine geräumige Schale zu nehmen und kaltes Wasser zur Seite zu stellen, um im Falle des Ueberschäumens etwas davon rasch ein-giessen zu können.

In Wirklichkeit wurde fast nur mit Schwefelantimon gearbeitet, im Grossen jedenfalls, und zwar schon des bedeutend niederen Preises wegen.

Die Pharmacop. Germ. schreibt Stib. sulfurat. nigr. laevigatum vor und reine Salzsäure; nach den gestellten Anforderungen soll das laevigirte Schwefelantimon völlig frei von Arsen sein, von Blei und Kupfer so viel als möglich, eine Forderung, welche hinsichtlich des Arsens unrichtig ist, da kleine Mengen Arsen im natürlichen Grauspiessglanzerz stets vorkommen. Das Präparat soll jedoch nach diesen Angaben aus möglichst reinem Materiale bereitet werden, aus möglichst reinem Minerale und reiner Salzsäure. Hinsichtlich der letzteren ist mit Recht zu tadeln, dass die reine Salzsäure nur 25 Proc. HCl (spec. Gew. 1,124) enthält, und das selbst feinst gepulverte Spiessglanzerz einer schwächeren Säure mehr Widerstand leistet. Acid. hydrochloricum crudum soll 30 — 33 Proc. HCl enthalten (spec. Gew. 1,160 — 1,170) und je stärker die Salzsäure gewählt wird, desto leichter und vollständiger verläuft die Zersetzung des Schwefelantimons, so dass diese stärkere Säure für die Praxis grosse Vortheile bietet.

Die Pharmacopöe schreibt ferner auf 1 Thl. Schwefelantimon 5 Thle. reine Salzsäure vor, während 3 Thle. schon genügen würden; jedoch ist es richtig, dass ein Uebermaass der Säure, auch bei Anwendung von stärkerer, die Einwirkung wesentlich erleichtert.

Die durch Salzsäure, endlich durch Erwärmen unterstützte und erlangte Lösung von Antimonchlorid soll sodann in einer Retorte destillirt werden, bis übergelende Tropfen in Wasser eine milchige Trübung bewirken — Anzeigen, dass nunmehr die Destillation des Chlorantimons selbst beginnt. Diese Vornahme soll vor Allem etwa. vorhandenes Arsenchlorid entfernen, da dieses früher sich verflüchtigt, jedoch auch die Concentration der Lösung oder Beseitigung der überschüssig zugesetzten Säure bewirken. Bei nicht achtsamer Destillation oder zu raschem Erhitzen wird nicht selten Antimonchlorid in Menge verflüchtigt. Zuletzt soll mit verdünnter Salzsäure bis zu dem vorgeschriebenen spec. Gewichte von 1,34 bis 1,36 verdünnt werden.

Das Verlangen einer gelblichen, klaren Flüssigkeit bezieht sich auf die thatsächliche Verwendung reiner Rohstoffe, das käufliche Präparat ist meistens viel dunkler, gelbroth, gefärbt, von vorhandenem Eisen und Kupfer herrührend. Selbst bei der besten Wahl muss hier ein sehr ungleiches Präparat erhalten werden.

Der Einwand der unangenehmen Schwefelwasserstoffentwicklung dürfte dem so leicht eintretenden Uebersteigen bei dem Königswasser gleich stehen und ist durch Stellen der Gefässe in einen gut ziehenden Schornstein leicht zu beseitigen; im Grossen würde es sich sogar empfehlen, dies Gas sofort wieder zu binden und zu verwerthen. Jedenfalls ist es richtig, dass die Einwirkung von starker Salzsäure weit leichter geregelt werden kann, als die meist plötzlich eintretende Zersetzung des Königswassers bei der Verwendung von metallischem Antimon.

Ein anderer Umstand, welcher wesentlich für die Verwendung der Salzsäure spricht, liegt in dem Verhalten gegen Schwefelarsen. Man nahm bisher an, dass die Destillation des Antimonchlorids bis zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure hauptsächlich mit zur Beseitigung des etwa vorhandenen Arsens diene, welches weit leichter und früher sich verflüchtigt, allein bei der Anwendung eines Uebermaasses von Sb^2S^3 kann überhaupt kein Arsen in Lösung gelangen, da die kleinste Menge von Arsen selbst bei sehr viel Salzsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt wird.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Sb^2S^3 bemerkt man wiederholt, dass das entweichende Schwefelwasserstoffgas, namentlich an der Oberfläche der Flüssigkeit wieder Sb^2S^3 in der leicht sichtbaren Orangefarbe abscheidet; dies vermeidet oder

beseitigt ein darum nothwendiges starkes Uebermaass der Salzsäure.

Rose äussert sich über das Verhalten von As^2S^3 zu Salzsäure folgend: „Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Schwefelarsenik selbst bei starkem Erhitzen nicht zersetzt und aufgelöst.“ Bekannt ist ferner die sehr geeignete Prüfung des Brechweinsteins auf Arsengehalt durch Anwendung von stark salzsaurer Lösung und sehr wenig Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die Fällung von Sb^2S^3 verhindert wird, As^2S^3 selbst in Spuren sofort sich abscheidet. Sb^2S^3 wird überhaupt von concentrirter Salzsäure, namentlich im gefällten Zustande, leicht zersetzt und findet dieses unterschiedliche Verhalten von As^2S^3 noch viel zu wenig Beachtung bei dem Nachweis und der Trennung von Arsen und Antimon.

Man kann die Fällung von Sb^2S^3 durch H^2S sowohl durch ein starkes Uebermaass von Salzsäure hindern, wie namentlich auch durch Erwärmen; leitet man z. B. in etwa 60°C . warmen Liq. Stibii chlorati H^2S ein, so fällt Sb^2S^3 gar nicht, etwa vorhandenes Arsen sofort. Diese Probe ist sogar sehr gut zur Prüfung auf Arsen zu verwerthen. Man erwärmt die Antimonlösung und leitet sofort einige Blasen H^2S ein; fällt nicht alsbald As^2S^3 , so ist die Abwesenheit erwiesen und nach weiterem Erwärmen des Antimonliquors zur Beseitigung des gelösten Schwefelwasserstoffgases ist derselbe wieder, wie vorher; fügt man arsenige Säure selbst in kleinster Menge zu, so entsteht sofort der bleibende Niederschlag von As^2S^3 . Es würde dies Verhalten sich sogar sehr gut zur quantitativen Trennung von Arsen und Antimon verwerthen lassen, da die Erwärmung der Flüssigkeit selbst bei fast chemisch neutraler Lösung die Fällung von Sb^2S^3 durch H^2S vollständig hindert.

Die Einwirkung starker Salzsäure auf feinstgepulvertes Grauspiessglanzerz beginnt schon in der Kälte; man lässt dieselbe vorübergehen und erwärmt erst, wenn die Gasentwicklung nachlässt, schliesslich bis zum Aufhören derselben. Kochen ist hierbei zu vermeiden, da man dadurch eine Menge Salzsäure mit beseitigt; es genügen Wärmegrade von $60-100^\circ \text{C}$., demnach Wasserbad vollständig. Hierbei bleibt stets noch etwas Mineral unzersetzt zurück, jedenfalls ist aber die Lösung arsenfrei, da bei etwaigem Uebergange von Arsen in Lösung dasselbe durch das entweichende

Schwefelwasserstoffgas gefällt werden würde und zwar unlöslich auch in warmer Salzsäure. Hieraus ergibt sich, dass für Bereitung von Liq. Stibii chlorati auch arsenhaltiges Grauspiessglanzerz genommen werden darf und dass die Destillation der überschüssigen Salzsäure keineswegs des Arsens wegen zu geschehen braucht.

Die somit sehr leicht zu erreichende Beseitigung des Arsens empfiehlt daher vor Allem die Zersetzung des Grauspiessglanzerzes durch concentrirte Salzsäure behufs der Bereitung von Liq. Stibii chlorati.

Dies Verhalten gestattet ferner unbedingt die Anwendung roher Salzsäure; obgleich dieselbe jetzt überhaupt leicht fast völlig frei von Arsen bezogen werden kann, würde ein Arsengehalt auch dann nicht schaden, wenn As^2O^5 vorhanden wäre. Die lange anhaltende Entwicklung von H^2S bei der Einwirkung von Salzsäure auf Grauspiessglanzerz genügt überreichlich zur Reduction und Fällung als As^2S^3 .

Um eine weitere Reinigung der Antimonlösung zu bewirken, liegt es sehr nahe, auf die Abscheidung von Algarothpulver einzugehen, indem hierbei sicher die oft sehr bedeutenden Mengen Eisen und auch Kupfer, Mangan u. s. w. beseitigt werden. Die Versuche über Anwendbarkeit dieser Abscheidung wurden in mehrfacher Beziehung angestellt und controlirt.

Fügt man Arsen zu Liq. Stibii chlorati und fällt alsdann mit Wasser das Antimonoxychlorid, so bleibt ein Theil des Arsens allerdings in der wässrigen Lösung, ein anderer Theil wird stets mit niedergerissen, so dass, wie auch schon früher erkannt, diese Fällung nicht vollständig das Arsen beseitigt und beispielsweise bei Lösung von arsenhaltigem Antimonmetall durch Königswasser auch arsenhaltiges Algarothpulver erhalten werden würde.

Ferner scheidet sich stets Chlorblei mit aus, während ein Theil auch in Lösung bleibt. Blei findet sich in den meisten Vorkommen von Grauspiessglanzerz in sehr reichlicher Menge und bei den vielfachen Prüfungen von käuflichen Proben von Liq. Stibii chlorati waren stets bedeutende Mengen von Blei nachweisbar.

Wie schon Wackenroder angiebt, löst sich Chlorblei in concentrirter Salzsäure reichlich auf und wird durch Schwefelwasserstoff dann nicht gefällt, wohl aber sofort nach Verdünnung; das Chlorblei löst sich ferner in 135 Thln. Wasser von $12,5^0$ C. auf,

Gegenwart von Salzsäure verringert aber diese Löslichkeit so, dass kaltes salzsäurehaltiges Wasser erst 1 Thl. Chlorblei auf 1636 Thle. enthält. Salzsäure fällt daher Chlorblei aus wässriger Lösung aus, während concentrirte Salzsäure es wieder reichlich löst. (Gmelin's Handbuch, Artikel Chlorblei).

Dies bekannte Verhalten des Bleichlorids erklärt es also vollständig, warum es mit in den Niederschlag von Antimonoxychlorid gelangt und ebenso in Liq. Stibii chlorati sich gelöst befindet.

Die Fällung des Antimons als Algarothpulver beseitigt daher wohl vollständig das allerdings oft sehr reichlich vorhandene Eisen und auch Kupfer, nur zum kleinen Theile aber das Blei; fraglos bietet aber die Abscheidung des Algarothpulvers einen sehr einfachen Weg, ohne Kosten und Mühe wesentliche Verunreinigungen des Grauspiessglanzerzes zu entfernen.

Bei diesen Versuchen war jedoch auch die Frage nicht zu umgehen, wie vollständig das Antimon durch Wasser aus dem Chlorid abgeschieden werde? Wie Rose nachwies und zur genauesten quantitativen Bestimmung benutzte, wird das Wismuth bei stärkster Verdünnung ganz vollständig als Oxychlorid niedergeschlagen. Das Antimonoxychlorid scheidet sich dagegen nicht so vollständig aus; verschiedene Bestimmungen ergaben, dass 0,5 bis 1,5 Procent in Lösung bleiben. Dieser Verlust vermindert sich jedoch bei dem Arbeiten mit grösseren Mengen wesentlich und ist überhaupt nicht hoch in Rechnung zu stellen.

Bei der üblichen Behandlung des Spiessglanzes mit der 3 bis 4fachen Menge Salzsäure, genügt das 5—6fache an Wasser zur Fällung des Algarothpulvers. Die bisher sehr gebräuchliche Verwendung von Glaswolle zum Filtriren ist nicht so zu empfehlen, da zur Verfertigung sehr häufig leicht schmelzbares Bleiglas Verwendung findet, was ebenso leicht von Säuren, wie Alkalien angegriffen wird. Die ältere Verwendung von Asbest oder Asbestfiltern ist sicher mehr geeignet; jedoch filtrirt die Lösung von Chlorantimon sehr gut durch Papier, ohne dasselbe zu zerstören und habe ich dies daher vorgezogen, da das Filtriren von Anfang an rein und rascher vor sich geht. Das Algarothpulver scheidet sich erst sehr voluminös, flockig aus, nach einigem Stehen geht es aber in die schwere, krystallinische Modification über und lagert sich am Boden ab, so dass man das überstehende saure Wasser fast vollständig abheben kann; dann sammelt man die krystallini-

sche Abscheidung auf einem Filter und wäscht mit Wasser gut aus, was sehr leicht von Statten geht und nur wenig Wasser beansprucht. Längeres, gänzlich unnöthiges Waschen zersetzt allmählich das Algarothpulver, Salzsäure auswaschend, jedoch weit schwerer bei dieser dichten, krystallinischen Form.

Trocknet man hierauf das Algarothpulver und löst dasselbe in kalter Salzsäure von der für Acid. hydrochloricum vorgeschriebenen Stärke (spec. Gew. = 1,124), so löst sich das Antimonoxychlorid sehr leicht und rasch schon in der Kälte beim Umschütteln und Chlorblei hinterbleibt unlöslich. Dies beruht einmal in der Anwendung der schwächeren, officinellen reinen Salzsäure und dann in dem grösseren Widerstande des gleichfalls dichter und krystallinisch abgeschiedenen Bleichlorides und so gestattet diese letzte Lösung des Algarothpulvers eine beinahe vollständige Beseitigung des Bleies. Man erhält ohne jede Kostenerrhöhung und mit möglichst geringer Arbeit eine farblose Lösung von Antimonchlorid. Nimmt man auf 1 Thl. lufttrocknes Algarothpulver $3\frac{1}{2}$ Thle. Salzsäure, so erhält man sofort das specifische Gewicht des Liq. Stibii chlorati von 1,34—1,36. Der bedeutende Spielraum zwischen demselben trägt, soweit meine Versuche reichen, der Verunreinigung mit Chlorblei genügend Rechnung.

Die Vorschrift zu Liq. Stibii chlorati würde sich dann etwa folgend geben lassen:

1 Thl. feinst zerstoßenen Schwefelantimons

4 - roher Salzsäure

werden in einem geräumigen Glaskolben ganz allmählich bis zum Sieden erhitzt. Wenn die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört, wobei etwas Schwefelantimon unangegriffen zurückbleibt, wird filtrirt und das Filtrat mit der

6fachen Menge Wassers verdünnt.

Das basische Chlorantimon lagert sich nach längerem Stehen krystallinisch ab, alsdann wird die überstehende, klare Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, 2—3 Mal mit Wasser nachgewaschen und bei 20—30° C. getrocknet.

1 Thl. des lufttrockenen, pulverig-krystallinischen Niederschlages wird mit

$3\frac{1}{2}$ Thln. reiner Salzsäure

übergossen und ohne Erwärmen unter öfterem Umrühren 24 Stunden in Berührung gelassen, hierauf filtrirt.

Das specifische Gewicht sei 1,34—1,36, wenn nöthig durch Verdünnen mit Salzsäure oder Abdunsten im Wasserbade herzustellen.

Farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit, beim Erwärmen vollständig flüchtig.

Ein Theil Antimonchlorid mit 5 Thln. Wasser zu einem Brei vermischt, muss sich bei tropfenweisem Zusatz von Schwefelsäure vollständig klar lösen, ohne Abscheidung von pulverigem, schwefelsaurem Bleioxyd; die Lösung mit Ammoniak im Uebermaass versetzt, gebe ein klares, nicht von Kupfer blau gefärbtes Filtrat.

Ein Theil Antimonchlorid auf 50—60° C. erwärmt, darf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff weder eine Abscheidung von Schwefelarsen noch Schwefel geben.

Zur Theorie der übersättigten Salzlösungen.

Von G. Marpmann in Esens.

Die Lehre von den übersättigten Lösungen kann man wohl mit Recht als das Kreuz der Chemie bezeichnen. Diese chemischen und physikalischen Vorgänge sind räthselhaft, eine Erklärung wurde wohl versucht, aber dieselbe genügte nicht. So kam es, dass man diese Vorgänge als fremd betrachtete. Der Docent begnügte sich mit einem Versuch, die Lehrbücher gingen ganz darüber weg, oder die grösseren brachten kurz die Thatsachen vor.

So sagt z. B. Recknagel in seiner Physik: „Wasser mit einer Oelschicht bedeckt und frei von Erschütterung gehalten, kann bis —12° abgekühlt werden. Erfolgt dann eine Erschütterung, so erstarrt plötzlich ein Theil der Masse, während die Temperatur auf 0° steigt. Aehnlich verhalten sich alle übrigen Flüssigkeiten.“

H. Kopp, erklärt das Zustandekommen einer übersättigten Salzlösung durch Bildung leichter löslicher Salze. Diese Erklärung passt aber nicht auf überkaltetes Wasser.

Wüllner bespricht in seiner Physik die Vorgänge specieller, er verurtheilt aber die Theorie, nach der die Uebersättigung durch Molecular-Lagerung bewirkt sein soll, weil sich überkaltete Flüssigkeiten stark schütteln lassen und doch nicht die, dem festen